

**MATERIAS PRIMAS ALTERNATIVAS PARA
EL DESARROLLO DE NUEVOS
CEMENTOS: ACTIVACIÓN ALCALINA DE VIDRIOS
SILICOALUMINOSOS**

Cristina Ruiz Santa Quiteria Gómez

DIRECTORES: Ángel Palomo Sánchez

Ana Fernández-Jiménez

TUTORA: Rosa María Medina Martínez

*Dedicado a Francisco Gómez Martín y
a Begoña de Garay Arcones,
mis tíos Francis y Bego.
Os echamos de menos cada día.*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda, apoyo y confianza han hecho posible la realización de la presente tesis doctoral. A todos vosotros os dedico cada segundo de esfuerzo y trabajo que hay detrás de esta memoria.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los doctores Ángel Palomo Sánchez y Ana Fernández Jiménez, directores de la presente tesis doctoral. Gracias por vuestra confianza, consejos, ayuda, dedicación y por todas y cada una de las oportunidades que me habéis brindado a lo largo de estos años que no sólo me han enriquecido a nivel profesional, sino también a nivel personal.

De igual forma, quisiera agradecer a la Dra. Rosa María Medina Martínez, tutora de este trabajo, por su tiempo, ayuda y cooperación.

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la concesión de la beca JAE PreDoc y por hacer posible la realización de estancias breves en la Universidad de Aarhus (Dinamarca) y la Universidad de Berkeley (Estados Unidos).

De una manera muy especial, me gustaría agradecer y recordar al profesor Tomás Vázquez Moreno, investigador del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, amigo y ejemplo de entusiasmo y dedicación para todos. De su mano vino la oportunidad que pensé que jamás llegaría y por la que le estaré siempre agradecida. Gracias Tomás.

A las personas a las que más quiero en el mundo y sin las que no habría llegado hasta aquí: mis padres, May y Manuel, mis hermanos, Anita y Guille, mi Mario, Alex y mi sobrino, Nico. Gracias por vuestra paciencia infinita, comprensión, apoyo, cariño y por darme la fuerza y confianza necesaria para alcanzar cualquier meta que me proponga. De vosotros aprendo cada día las cosas más importantes, las que no se encuentran en los libros.

A la Dra. María Teresa Blanco, a la doctora Sagrario Martínez, al Dr. Moisés Frías, a la Dra. Maribel Sánchez de Rojas, a la Dra. Ana Guerrero y al Dr. Rafael Talero, por su ayuda y consejos durante estos años. Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Francisca Puertas por su apoyo, ayuda y por brindarme la oportunidad de seguir aprendiendo y poner en práctica la experiencia adquirida durante estos años.

A la Dra. Mar Alonso y a Patricia Rivilla, por su inestimable ayuda en la realización de todos mis “inventos” en el laboratorio, en tiempo récord y siempre con una sonrisa. A Alfredo, Jose Luis, Paco y Jose Antonio por sus valiosos consejos, dirección y ayuda en la realización de los ensayos físicos y sobre todo, por su cariño y amistad.

A los que son y han sido mis compañeros de departamento por su cariño, ayuda desinteresada y por tantas tantas risas y buenos momentos: María, Inma, Irene, Celia, Manu, Marta, Eloy, Paula, Nuria, Patri (otra vez), Olga Rodríguez, Olga Burgos, Olga Maltseva, Sergiø, Patricia, Isabel, Javier, Belén, Maite, Gloria, Mari Sol, Lola, César, Inés, Noelia, Shane y Kamel. De una manera muy especial, me gustaría darle las gracias a Maria José por su amistad, apoyo, fortaleza y por ejercer tantas veces de estrella polar.

A Cristina Carrillo, Jose Lluca, Belén Merino y Jose María Alonso por su asesoramiento y paciencia con las técnicas de ICP, SEM y XRD.

A todas aquellas personas del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja que con sus sonrisas y amistad han hecho especiales cada uno de los días que ha durado esta aventura y que, de manera consciente o no, me han ayudado enormemente. En especial, quisiera darle las gracias a: Margarita, Tirso, Eduardo, Asun, Antonio, Jose, David, Pedro, Roberto, César, Paco Hachero, Lola, Rosa, Carlos y David.

De una manera muy especial, me gustaría expresar mi más sincera gratitud al Profesor Jørgen Skibsted por darme la posibilidad de unirme a su equipo y entrar en contacto directo con la técnica de MAS NMR, por su inestimable ayuda, ejemplo, apoyo y motivación durante estos años. Al Profesor Hans Jørgen, por su amabilidad y confianza. A mi querida Anne Brigitte Johansen, por su ayuda con el manejo de los espectrómetros de

MAS NMR, por su paciencia infinita y por tantos buenos momentos a su lado (y por sus clases de danés). A mis compañeros: Thuan, Tine, Maiken, Søren Poulsen, Søren Sørensen, Bavornpon, Zhuo Dai, Wolfgang, Nishant, Nicklas, Kasper, Katrina y Erika. Gracias por vuestra calida bienvenida, por vuestra ayuda y sobre todo, por vuestra amistad y tantos buenos recuerdos. Tusinde tak till eller.

A mis queridos amigos Jens, Sanne, Lene, Inger, mis vecinos de Baunes Plads y de una manera muy muy especial, a mis queridísimos Ove y Melba (mi familia danesa). Gracias por vuestro cariño, vuestra amistad, por tantas risas y por cada uno de los buenos momentos que hemos pasado juntos y que me han hecho sentir como en casa.

A mis queridos Pablo, Susan y John. Gracias por vuestro apoyo, ánimos y energía y sobre todo, por vuestra amistad y tantos buenos recuerdos.

Al Profesor Paulo Monteiro y su equipo del Davis Hall por su confianza y amabilidad al darme la oportunidad de unirme a ellos en la Universidad de Berkeley. En especial, a Rosie Chae, por su ayuda y simpatía.

A mi toda mi familia: mis tíos, mis primos, Mari Neri, a mi abuela, a mis padrinos, a Paco, Puri, Ángel, Laura, Michel, Blanca, María, Ángel y Raquel. Gracias por vuestro cariño y apoyo incondicional.

A mis amigos Elena, Carlos F., Berta, Toni, Fátima, Carlos S. y Octavio. Gracias por vuestros ánimos, cariño y apoyo durante tantos años. A vuestro lado los buenos momentos saben mejor y los malos momentos, son menos malos.

A mis profesores de la UAM por su ejemplo y dedicación. En especial, a la Dra. Victoria Cala, por su cariño, apoyo y confianza.

Al departamento de Posgrado de la UAM, al Profesor Vicente Fernández Herrero y a Juana Mayor de Frutos por su tiempo, ayuda y asesoramiento en la realización de todos los trámites necesarios para la formalización de esta tesis doctoral.

MATERIAS PRIMAS ALTERNATIVAS PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS CEMENTOS: ACTIVACIÓN ALCALINA DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS

Nomenclatura.....	i
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2; Objetivos.....	55
Capítulo 3: Procedimiento experimental.....	57
Capítulo 4: Arcillas y feldespatos: Valorización individual.....	87
de la reactividad potencial en medio alcalino	
Capítulo 4A: Caracterización de aluminosilicatos de origen natural.....	91
Capítulo 4B: Activación alcalina.....	145
Capítulo 5: Activación alcalina de mezclas de aluminosilicatos.....	213
Capítulo 6: Activación alcalina de vidrios silicoaluminosos.....	273
Consideraciones finales y líneas de investigación futuras.....	365
Publicaciones y comunicaciones en Congresos.....	369
Apéndice I: Fichas de XRD.....	371

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 EL CEMENTO PÓRTLAND	1
1.1.1 Antecedentes históricos	1
1.1.2 Manufactura del cemento Pórtland	3
1.1.3 Hidratación del cemento Pórtland	5
1.1.4 Estructura del gel C-S-H	8
1.1.5 Problemática en torno a la fabricación y empleo del cemento Pórtland	10
1.2 CONGLOMERANTES ALTERNATIVOS: LOS CEMENTOS ALCALINOS	14
1.2.1 Fundamentos sobre los cementos alcalinos	16
1.2.2 Factores determinantes en torno al proceso de activación alcalina	21
1.2.2.1 Materiales de partida	22
1.2.2.2 Activador alcalino	26
1.2.2.3 pH	29
1.2.2.4 Tipo, tiempo y temperatura de curado	29
1.2.2.5 Granulometría y superficie específica	31
1.2.2.6 Ratio “Disolución alcalina/material cementante”	31
1.2.3 El gel N-A-S-H	32
1.3 FUENTES DE SILICIO Y ALUMINIO ALTERNATIVAS	37
1.3.1 Arcillas comunes y feldespatos	39
1.3.2 Vidrios silicoaluminosos	40
1.4 REFERENCIAS	44

1.1 EL CEMENTO PÓRTLAND

El material de construcción por excelencia es y ha sido en el pasado inmediato el cemento Pórtland y a día de hoy, no hay ningún conglomerante que posea la aceptación que posee este material. Esto es debido, principalmente, a sus buenas prestaciones, a su buena relación calidad/precio y a que las materias primas a partir de las cuales se fabrica el cemento Pórtland se pueden encontrar prácticamente por toda la corteza terrestre.

1.1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El origen del empleo de cemento con base de cal (1000 a.C. - 500 d.C.) se atribuye a los griegos, quienes preparaban los morteros mezclando cal apagada (hidróxidos de calcio) con arena. Posteriormente, los romanos mejoraron el proceso de fabricación de dichos morteros hasta tal punto que algunas de las construcciones de la época perduran hasta nuestros días. La principal diferencia entre los morteros de cal preparados por los griegos y los preparados por los romanos radicaba en la cantidad de arena incorporada al mortero, siendo esta superior en los morteros de cal romanos [1, 2].

Tanto los griegos como los romanos se percataron, con el tiempo, de que la incorporación de depósitos volcánicos finamente molidos al mortero de cal y arena mejoraba las propiedades mecánicas de los mismos, les otorgaba resistencia frente al agua tanto dulce como salada e incluso eran capaces de fraguar y endurecer debajo del agua. Para el caso de los romanos, el origen de dichos depósitos volcánicos se encontró en la bahía de Nápoles y más concretamente, en la localidad de *Pozzuoli*, cerca del monte Vesubio. De ahí, que dicho material recibiera el nombre de puzzolana. Los romanos observaron que, en ausencia de esta puzzolana, la incorporación de restos de cerámica y baldosas finamente molidas producía un efecto similar [1, 2].

Si bien el cemento así preparado poseía carácter hidráulico ya que podía endurecer debajo del agua, esta propiedad no fue propiamente definida hasta 1756 por John Smeaton, a quien le fue encomendado reconstruir el faro de Eddystone (Inglaterra). El emplazamiento de dicho faro, rocoso y prácticamente al nivel del mar, hacía necesario el empleo de un conglomerante capaz de resistir las condiciones tan agresivas del entorno, lo que llevó a Smeaton a profundizar en el estudio de distintos tipos de calizas. Durante su estudio observó que las calizas calcinadas con mayores contenidos de impurezas arcillosas eran las que presentaban mejores propiedades mecánicas mientras que las más puras, se desmoronaban por la acción del agua. Asoció el carácter hidráulico de los conglomerantes así preparados a la arcilla que, de alguna manera, reaccionaba con la caliza, originando un producto con este comportamiento [1, 2].

En 1824, Joseph Aspdin fabricó y patentó un material grisáceo y pulverulento que amasado con agua y arena, endurecía formando un conglomerado de aspecto parecido al de las calizas de Pórtland, de ahí que lo patentara con el nombre de “*cemento Pórtland*”. Dicha denominación perdura hasta nuestros días. El cemento patentado por Aspdin es considerado como el precursor del cemento Pórtland actual, aunque la temperatura empleada para calcinar las arcillas y calizas era considerablemente inferior a la que se alcanza actualmente para completar la clinkerización [1, 2].

Unos años más tarde, Isaac Johnson observó que si se aumentaba la temperatura de calcinación de la mezcla de caliza y arcilla, el material obtenido, pese a endurecer con mayor lentitud, presentaba mejores propiedades mecánicas. El producto que obtuvo Johnson no era sino un clínker muy parecido al Pórtland actual [1, 2].

Las investigaciones posteriores se encaminaron a realizar estudios sistemáticos con el fin de conocer la dosificación adecuada de arcillas y calizas así como la temperatura que se debía alcanzar para optimizar su calcinación. Los primeros estudios sistemáticos se deben a Le Chatelier y a Michaelis y desde entonces, otros muchos autores han seguido profundizando en el estudio de este conglomerante hidráulico [1-5].

Actualmente, una de las líneas de investigación más importantes en torno al cemento Pórtland se orienta hacia la forma de reducir el gasto energético en el proceso de fabricación de este material y a reducir, en la medida de lo posible, las emisiones de CO_2 generadas durante dicho proceso.

1.1.2 MANUFACTURA DEL CEMENTO PÓRTLAND

El cemento Pórtland se fabrica por calcinación de una mezcla de caliza y arcilla u otros materiales de composición global similar, a temperaturas comprendidas entre los 1300 – 1500 ° C, lo que provoca una fusión parcial o sinterización de los materiales de partida. El producto que se obtiene tras la calcinación recibe el nombre de “clínker” que, una vez molido con una pequeña cantidad de yeso, recibe el nombre de cemento. El yeso se incorpora con el fin de retardar ligeramente las reacciones iniciales de hidratación y evitar así, el fraguado prematuro o relámpago del cemento [3].

El clínker de cemento Pórtland está compuesto, generalmente, por un 67 % de óxido de calcio (CaO), un 22 % de óxido de silicio (SiO_2), un 5 % de óxido de aluminio (Al_2O_3) y un 3 % de óxido férrico (Fe_2O_3) aproximadamente. El 3 % restante lo componen otros óxidos. Los “óxidos” mayoritarios del clínker se encuentran bajo la forma de cuatro fases mineralógicas principales: Alita (C_3S : 50 - 70 %) compuesta fundamentalmente por silicato tricálcico, belita (C_2S : 15 - 30 %) compuesta mayoritariamente por silicato bicálcico, fase aluminato (C_3A : 5 - 10 %) compuesta por aluminato tricálcico y una solución sólida de ferrito-aluminatos cálcicos cuya composición se encuentra generalmente en torno a C_4AF (3 - 10 %) [3, 4].

El proceso de clinkerización se divide en varias etapas dependiendo de la temperatura [3]:

- a) Reacciones a temperaturas inferiores a 1300 ° C: Por debajo de 1300 ° C se produce la deshidroxilación de las arcillas presentes en el crudo, la descarbonatación de la calcita dando lugar a cal (CaO) y la reacción entre los minerales de la arcilla, el cuarzo y la cal generando fundamentalmente belita, fase aluminato y fase ferrito.

Respecto a los minerales de la arcilla, su comportamiento con la temperatura va a depender, fundamentalmente, de la estructura, tamaño de cristal, composición y grado de cristalinidad de los mismos. Por lo general, entre los 100 – 250 ° C se pierde el agua interlaminar y el agua adsorbida a estos minerales. El proceso de deshidroxilación (pérdida de agua estructural) comienza sobre los 300 – 400 ° C y alcanza su máximo a temperaturas comprendidas entre los 500 – 600 ° C. Mediante este proceso, los minerales de la arcilla pierden cristalinidad en mayor o menor medida, lo que les otorga una mayor reactividad.

La descomposición de los carbonatos comienza a ser significativa a partir de los 500 ° C si la presión parcial de CO₂ es suficientemente baja y/o la calcita se encuentra íntimamente mezclada con los minerales de la arcilla (ya deshidroxilados) y el cuarzo. Esto permite que el óxido de calcio, resultado de la descarbonatación de la calcita, reaccione con los minerales de la arcilla y el cuarzo originando la belita, la fase aluminato y fase ferrito como ya se ha mencionado. La belita (C₂S) posee carácter hidráulico y es la fase responsable de las resistencias mecánicas del cemento Pórtland a largo plazo ya que, como se verá más adelante, su hidratación es un proceso lento.

Durante esta etapa se forma una pequeña fracción de fase fundida. Esta fase líquida, aun estando presente en muy pequeña cantidad, es responsable del adecuado progreso de las reacciones mencionadas anteriormente.

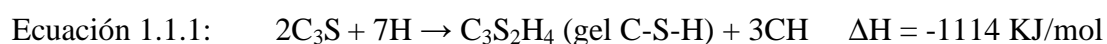
b) Reacciones a temperaturas comprendidas entre 1300 – 1450 ° C: En este intervalo de temperaturas se produce la clinkerización propiamente dicha. En esta etapa, la cantidad de fase fundida está en torno al 20 – 30 % de la mezcla inicial y está compuesta fundamentalmente por las fases aluminato y ferrito. En presencia de este fundido, la belita y la cal que aun no se han combinado, reaccionan entre si formando alita (C₃S). A partir de este momento, el material empieza a nodulizar para formar el clínker.

c) Reacciones producidas durante el enfriamiento: La importancia de esta etapa radica en que durante la misma, se definen las propiedades físicas finales que va a presentar el clínker. Esto es debido a que la velocidad de enfriamiento condiciona la microestructura y composición de las distintas fases presentes en el clínker. Así, un enfriamiento demasiado lento provoca la formación de cristales de alita y belita de tamaño considerable, lo que ralentiza su hidratación. Lo mismo ocurre con las fases aluminato y ferrítica. A su vez, parte de la alita se puede descomponer dando lugar a belita y cal ($T \approx 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esto origina una disminución de las resistencias mecánicas que el cemento es capaz de desarrollar a cortas y largas edades. Por el contrario, un enfriamiento demasiado rápido bloquea la cristalización y hace que una gran parte de la fase líquida producida durante la clinkerización solidifique en estado vítreo.

1.1.3 HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND

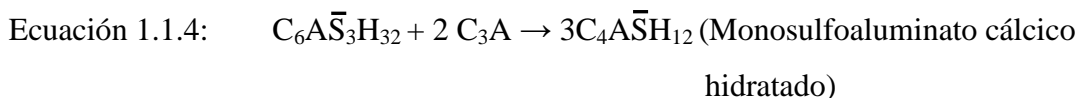
La hidratación del cemento Pórtland consiste en una secuencia de reacciones entre el agua, el clínker y el sulfato cálcico que dan lugar a una pasta inicialmente plástica y trabajable que con el tiempo fragua y endurece [3-6].

La hidratación del silicato tricálcico (C_3S) desde edades tempranas (Ec. 1.1.1) y del silicato bicálcico (C_2S) a mayores edades (Ec. 1.1.2), genera hidróxido cálcico (portlandita, CH) y un gel prácticamente amorfo y de baja permeabilidad denominado gel C-S-H. Este gel juega un papel dominante en el fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, siendo, por lo tanto, responsable de las propiedades mecánicas de la pasta una vez ha endurecido. Las ecuaciones, no estequiométricas, que representan, de manera aproximada, la hidratación de estas fases se muestra a continuación.



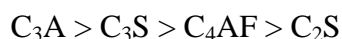
La mayor parte del aluminato tricálcico (C_3A) reacciona con los sulfatos provenientes del yeso que se añade al clínker con el fin de evitar un fraguado relámpago, dando como

resultado Etringita (Ec. 1.1.3). Si la concentración de sulfatos es deficiente, la etringita se descompone formando monosulfoaluminato cálcico hidratado (Ec. 1.1.4).



El efecto retardante del sulfato se debe a la adsorción de esta especie sobre los puntos reactivos presentes en la superficie de las partículas de C_3A dificultando la difusión de las especies aluminato y los iones calcio y ralentizando el progreso de la reacción [3]. La fase ferrita, se comporta de una manera muy similar a la fase aluminato solo que esta última, reacciona más rápidamente. La fase ferrita en presencia de sulfatos también da lugar a etringita pero, en este caso, con hierro en su composición [3].

La velocidad con la que reaccionan las distintas fases del cemento con el agua se ve afectada por factores tales como la temperatura, la relación agua/cemento, la superficie específica, la presencia de aditivos etc. No obstante, para unas condiciones experimentales dadas, la velocidad con la que se hidrata cada fase no es la misma, siendo el aluminato tricálcico la fase que reacciona con mayor rapidez. Por el contrario, la belita (fundamentalmente $\beta - C_2S$) es la fase que reacciona con mayor lentitud. La ordenación de estas fases atendiendo a la velocidad con la que reaccionan con el agua es la siguiente [1, 3, 5].



El motivo por el cual el silicato bicálcico reacciona con el agua mucho más lentamente que el silicato tricálcico es que los iones están empaquetados más densamente en el caso del silicato bicálcico mientras que la estructura del silicato tricálcico tiene huecos que pueden explicar por qué este último es atacado por el agua con mayor facilidad [1, 3].

La hidratación del cemento Pórtland es un proceso complejo en el que las múltiples reacciones de disolución-precipitación resultantes de la hidratación individual de cada una de las fases mineralógicas que conforman el cemento se suceden simultáneamente. La disolución de las fases anhidras da lugar a la formación de compuestos menos solubles que los de partida, provocando la precipitación de hidratos cristalinos y coloidales en el sistema. El progreso de la hidratación del cemento Pórtland se puede seguir mediante la curva de la evolución del calor de dicho proceso [5] (ver Fig. 1.1.1).

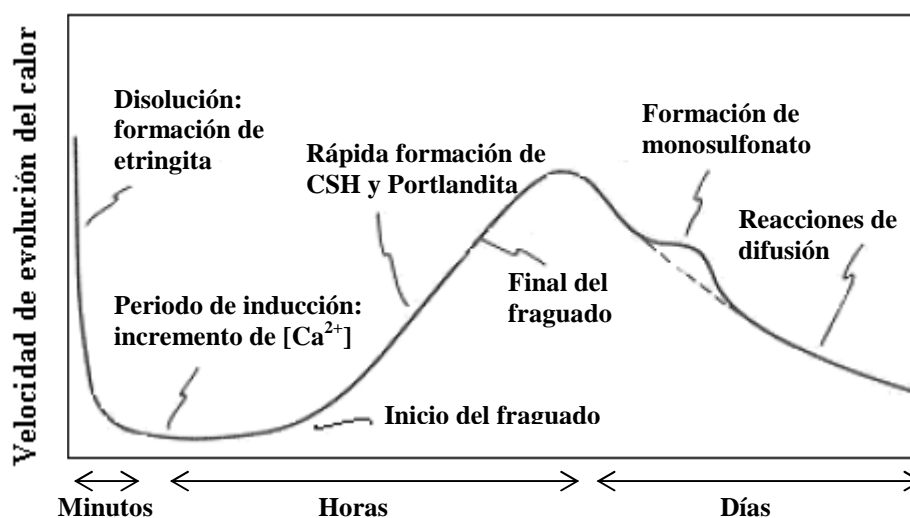


Fig. 1.1.1 Velocidad de la evolución del calor durante la hidratación del cemento Pórtland [5].

Según entran en contacto el cemento y el agua, se produce un intercambio de especies iónicas entre la fase sólida y la líquida aumentando rápidamente la concentración de estas especies en la fase líquida (*etapa de pre-inducción*). En esta etapa, el aluminato tricálcico reacciona con los sulfatos presentes en el medio dando lugar a la aparición de cristales de etringita. La aportación de las distintas especies iónicas en función de las fases del clínker es la siguiente:

Tabla 1.1.1 Aportación de las distintas especies iónicas en función de las fases del clínker

<i>Fase Anhidra</i>	<i>Especies iónicas</i>
Silicatos cálcicos	Ca^{2+} , SiO_4^{2-}
Aluminados cálcicos y fase ferrítica	Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Fe^{3+}
Sulfatos cálcicos	Ca^{2+} , SO_4^{2-}
Sulfatos alcalinos	K^+ , Na^+ , SO_4^{2-}

Durante el *periodo de inducción*, la concentración de iones Ca^{2+} provenientes del clínker continúa aumentando hasta alcanzar la sobresaturación y consecuentemente, comienza la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La precipitación de los primeros productos de reacción sobre las partículas de clínker (*comienzo del fraguado*) origina una disminución de la concentración de Ca^{2+} en la fase líquida y como consecuencia de esta disminución, se produce un incremento de la velocidad de disolución de la alita (C_3S) y por lo tanto, un aumento considerable del calor desprendido por el sistema (*etapa de aceleración*). Durante esta etapa, debido a la precipitación continua de gel C-S-H y otros productos de hidratación, disminuye la porosidad total del sistema y la pasta comienza a perder plasticidad (*fin del fraguado*).

La etapa final del proceso de hidratación (*periodo de deceleración*) se caracteriza por presentar un bajo intercambio de calor y una ralentización de las velocidades de reacción. Esto es debido a que las reacciones químicas pasan a estar controladas por procesos de difusión. A partir de este momento, la hidratación de la belita (C_2S) comienza a ser significativa.

1.1.4 ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H

El principal producto de la hidratación del C_3S desde cortas edades y del C_2S a edades más largas, es un silicato cálcico hidratado (gel C-S-H) responsable de las buenas propiedades del cemento Pórtland una vez ha endurecido. Este gel es prácticamente amorfo y su composición varía con el tiempo de hidratación, de ahí que se formule genéricamente como ' $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ '. Generalmente presenta un ratio Ca/Si de 1.75 si bien, dicho ratio puede tomar valores dentro del rango 1.2 – 2.1 [3].

Durante los últimos 55 años, se han publicado multitud de modelos intentando dar respuesta a la nanoestructura del gel C-S-H [7-15]. La mayoría de estos modelos coinciden en que la estructura del gel C-S-H presente en las pastas de cemento Pórtland ya endurecido presenta similitudes con la estructura de la Tobermorita (1.4 nm) y la Jennita, de ahí que dichos modelos reciban el nombre de “modelos Tobermorita – Jennita” o “modelos T/J” [7]. La publicación de las estructuras refinadas de la tobermorita (1.4 nm) y

de la jenita por parte de Bonaccorsi et al. entre los años 2004 y 2005 [16, 17], supuso un enorme avance en la compresión de la estructura del gel C-S-H.

La jennita, al igual que la tobermorita (1.4 nm), presenta una estructura basada en una capa central de CaO enlazada por ambas caras con cadenas de tetraedros de sílice mediante compartición de oxígenos aunque el ratio Ca/Si de la jenita es sensiblemente superior al de la tobermorita (1.4 nm). En ambos casos, las cadenas silicatadas son del tipo “*dreierketten*”, es decir, la disposición de los tetraedros de silicio en el espacio se repite a intervalos de tres tetraedros de manera que dos de ellos quedan enlazados a la capa central de Ca—O por compartición de un oxígeno entre el Ca^{2+} y el Si^{4+} (par tetraédrico) y un tercero queda sin enlazar (tetraedro puente).

De los modelos publicados, los más significativos son los propuestos por Taylor [7, 8] y por Richardson y Groves [9-11]. Ambos modelos se basan en que el gel C-S-H presenta una estructura de capas desordenadas formadas por unidades estructurales que derivan de la Jenita y en menor medida de la Tobermorita (1.4 nm). La principal diferencia entre ambos modelos se halla en el hecho de que el modelo de Taylor no contempla la posible sustitución de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} . Según el modelo de Richardson y Groves [9], el aluminio se incorpora sustituyendo tetraedros de silicio puente únicamente. La carga negativa generada tras la sustitución del silicio por el aluminio queda compensada por la presencia de cationes alcalinos o cationes Ca^{2+} .

El modelo de Richardson y Groves fue representado posteriormente por Andersen et al. en 2004, tras un pormenorizado estudio sobre la incorporación de aluminio en las cadenas silicatadas del gel C-S-H mediante Resonancia Magnética Nuclear (NMR) [12]. En la representación de Andersen se incluye la posible sustitución del Si^{4+} por Al^{3+} así como los distintos entornos estructurales que puede presentar el silicio en dicho gel (ver Fig. 1.1.2).

Al estudiar el gel C-S-H mediante ^{29}Si MAS-NMR se detectan resonancias características de tetraedros de silicio terminales (desplazamiento químico (δ) $Q^1 = -79$ ppm) y de tetraedros de silicio intermedios, ya sea bajo la forma de par tetraédrico o puente ($\delta_{\text{iso}} Q_B^2$

y $Q_p^2 = -85$ ppm). Richardson y Groves ya indicaban en su modelo la presencia de silicios terminales e intermedios de cadena (Q^1 y Q^2 respectivamente). Así mismo, se detecta una resonancia centrada en torno a -81 ppm característica de átomos de silicio unidos mediante puente de oxígeno con aluminio tetraédricamente coordinado ($Q^2(1Al)$).

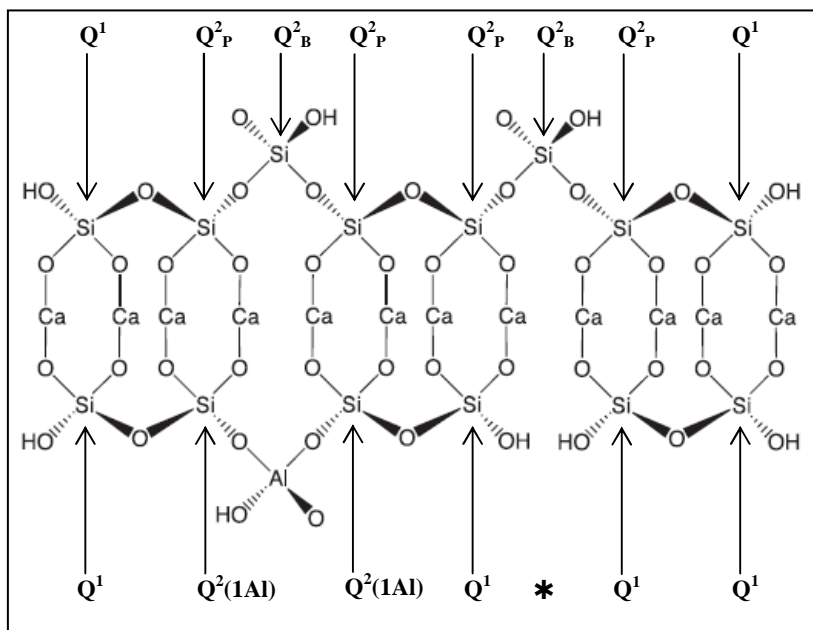


Fig 1.1.2 Representación esquemática del modelo estructural del gel C-S-H planteado por Andersen et al [12].

Leyenda: Q^1 : SiO_4 terminal, Q_p^2 : par tetraédrico (intermedio de cadena), Q_B^2 : SiO_4 puente (intermedio de cadena), $Q^2(1Al)$: SiO_4 intermedio de cadena unido a un aluminio y un silicio *: pérdida de un tetraedro SiO_4 puente.

1.1.5 PROBLEMÁTICA EN TORNO A LA FABRICACIÓN Y EMPLEO DEL CEMENTO PORTLAND

El principal problema que afecta a la industria del cemento Pórtland es, sin duda, la creciente sensibilización social ante las repercusiones medioambientales que tiene la fabricación de dicho material. Tal y como muestra la Figura 1.1.3, la producción de este conglomerante va acompañado de la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de CO_2 debido, principalmente, a la descomposición de las calizas empleadas en la manufactura de este material (emisiones de proceso) y también, aunque en menor medida, al consumo de los combustibles necesarios para llevar a cabo dicho proceso. La producción de una tonelada de clínker acarrea la emisión a la atmósfera de, aproximadamente, 0.9 toneladas

de CO_2 a la atmósfera lo que sitúa a la industria del cemento, en uno de los principales agentes emisores de gases de efecto invernadero a la atmósfera [18].

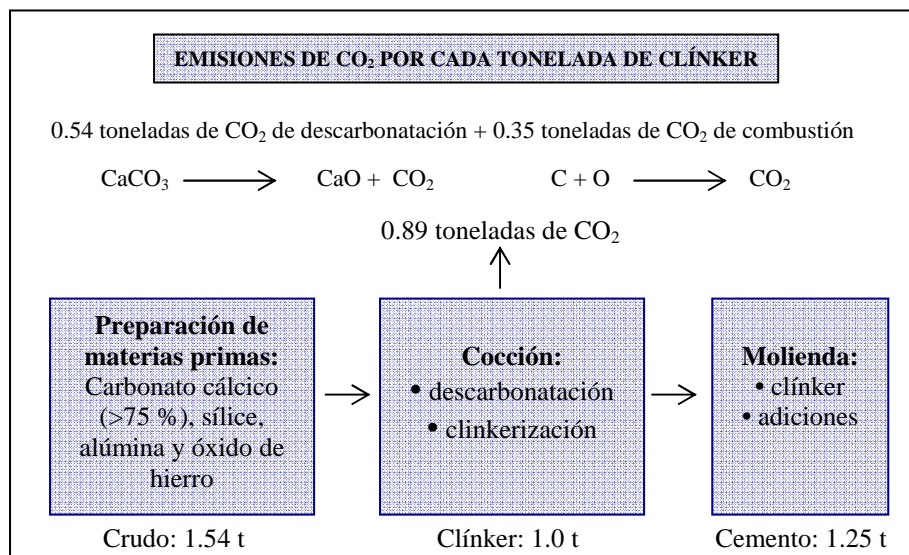


Fig. 1.1.3 Esquema de las emisiones de CO_2 producidas por cada tonelada de clínker fabricado [18].

En la Conferencia sobre el Clima celebrada en Kyoto en diciembre de 1997, los países firmantes se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI: metano, óxido nitroso, perfluorcarbonatos y dióxido de carbono) en, al menos, un 5.2 % durante el periodo 2008 – 2012, con respecto a las emisiones de 1990. A este periodo se le conoce como el *Primer Periodo de Compromiso*. Para cumplir con los objetivos establecidos, a cada uno de los sectores responsables de emisiones de gases de efecto invernadero se les asigna una cantidad de emisiones de CO_2 al año de manera que, si las emisiones producidas sobrepasan las establecidas, el sector responsable ha de comprar derechos de emisión de CO_2 . Si bien el precio de la adquisición de derechos adicionales de emisión fluctúa considerablemente de año en año, o incluso a lo largo del año, lo cierto es que esta *ecotasa*, puede llegar a suponer un encarecimiento importante en la fabricación de cemento.

Actualmente, y pese a que la producción de cemento ha caído en España durante los últimos años debido a la crisis económica en la que estamos inmersos [19] (ver Fig. 1.1.4), la producción de este conglomerante a nivel global ha seguido aumentando [20] (ver Fig.

1.1.5) y tanto España como el resto de los países firmantes, distan mucho de poder cumplir con su objetivo comunitario en el marco del Protocolo de Kyoto.

Evolución de la producción de cemento en España: 1990-2011

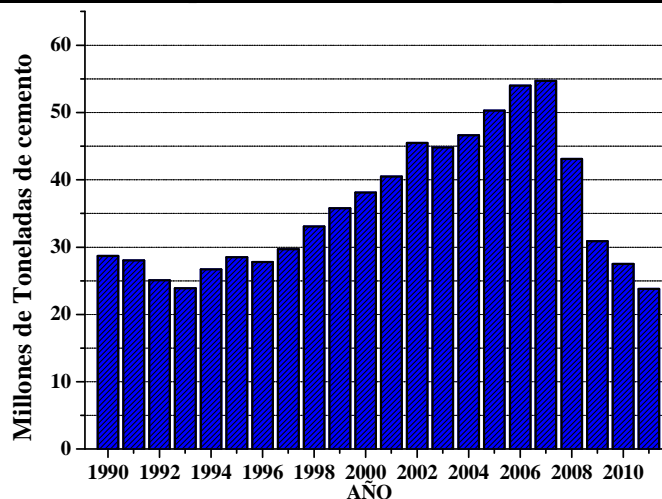


Fig. 1.1.4 Evolución de la producción de cemento (millones de toneladas) en España en el periodo comprendido entre 1990-2011 [19].

Evolución de la producción de cemento a nivel mundial: 2001-2011

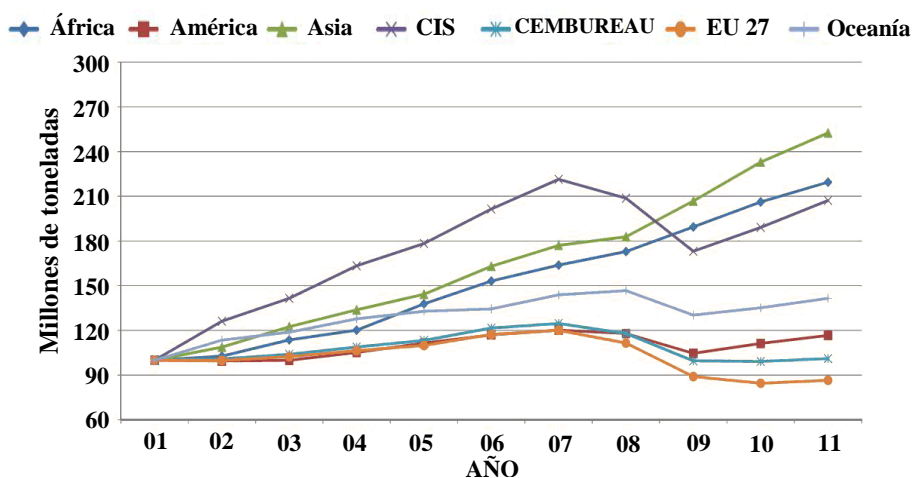


Fig. 1.1.5 Evolución de la producción de cemento (millones de toneladas) a nivel mundial en el periodo comprendido entre 2001-2011[20].

Como dato, resaltar que la producción mundial de cemento durante el año 2011 fue de 3600 millones de toneladas [20] (un 8.3 % superior a la producción de cemento a nivel mundial en el año 2010 [21]). En la Figura 1.1.6 se presenta la producción de cemento a nivel mundial en el año 2011 y en función de los principales productores de dicho material [20].

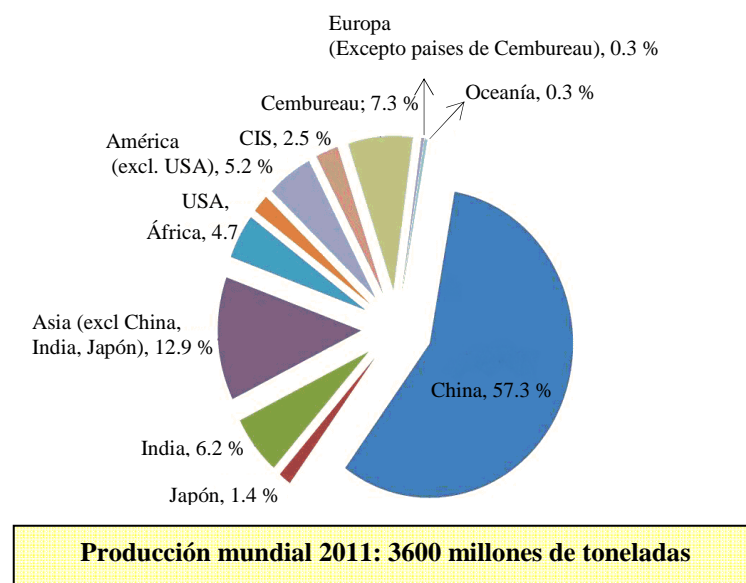


Fig. 1.1.6. Producción de cemento a nivel mundial durante en año 2011[20].

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO_2 y cumplir con los objetivos que exige el Protocolo de Kyoto, la industria cementera ha introducido múltiples mejoras en el proceso de producción de cemento dirigidas, principalmente, hacia la modernización de sus instalaciones, el empleo de combustibles alternativos y la sustitución parcial de clínker por otros materiales y/o subproductos industriales que supongan una reducción de las emisiones de CO_2 sin que con ello se vean afectadas las prestaciones mecánicas y durables de dicho conglomerante [22]. No obstante, la mayoría de las emisiones de CO_2 derivadas de la fabricación de cemento Pórtland son de proceso, es decir, provienen de la descarbonatación de las calizas necesarias para fabricar clínker, lo que dificulta enormemente su reducción.

De la problemática anteriormente expuesta se deduce que es necesario desarrollar nuevos materiales que supongan una alternativa al empleo de cemento Pórtland y a su vez, garanticen unas prestaciones mecánicas y durables similares a las que ofrece dicho conglomerante.

Otro factor importante a tener en cuenta en lo que respecta a la fabricación de cemento Portland, es el elevado consumo energético derivado, fundamentalmente, de las altas temperaturas que hay que alcanzar durante el proceso de clinkerización, la molienda de las materias primas y la molienda del clínker.

Además de la problemática medioambiental relacionada con el cemento Portland, hay otros factores de carácter tecnológico que han propiciado la búsqueda y desarrollo de materiales cementantes alternativos. Los principales problemas que presenta el hormigón de cemento Portland a nivel técnico están relacionados con su durabilidad: corrosión de armaduras, helacidad, ataque por sulfatos, carbonatación, resistencia en medio ácido etc. [23-29].

1.2 CONGLOMERANTES ALTERNATIVOS: LOS CEMENTOS ALCALINOS

La activación alcalina es un proceso químico mediante el cual, materiales de naturaleza silicoaluminosa con configuración parcial o totalmente amorfa o vítrea, tras ser sometidos a la acción de un medio fuertemente alcalino y tras un suave proceso de curado bajo condiciones hidrotermales (50 – 100 ° C, humedad relativa > 90 %), dan como resultado un material con buenas propiedades cementantes.

El material obtenido tras dicho proceso ha sido denominado de múltiples maneras [30-33], de hecho, en la bibliografía se pueden encontrar denominaciones tales como: cemento alcalino, geocemento, geopolímero, hidrocerámica, polímero inorgánico...etc. Todas estas denominaciones hacen alusión a un mismo tipo de material obtenido a partir de procedimientos químicos similares.

El producto principal que resulta de este proceso y que es responsable de las buenas propiedades mecánicas, físicas y químicas que presentan estos materiales, es un gel silicoaluminoso alcalino con estructura tridimensional que, en el ámbito de la química del cemento, recibe el nombre de gel N-A-S-H ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Como producto secundario de reacción, en estos sistemas cristalizan zeolitas de distinta naturaleza [34-39].

Durante las dos últimas décadas, los cementos y hormigones alcalinos han suscitado un gran interés tanto entre la comunidad científica como en el sector de la construcción debido a los motivos que se enumeran a continuación:

a) Buenas prestaciones mecánicas desde muy cortas edades. Transcurridas las primeras 20 horas de curado estos materiales pueden llegar a desarrollar resistencias mecánicas comparables a las que desarrolla el hormigón de cemento Pórtland tras 28 días de curado [36].

b) Las emisiones de dióxido de carbono y el gasto energético del proceso de producción de estos cementos alcalinos son notablemente inferiores a los requeridos en la fabricación de cemento Pórtland [40, 41].

c) La fabricación de este tipo de cementos ofrece la posibilidad de emplear (en muchas ocasiones) como única “materia prima” residuos industriales tales como las cenizas volantes provenientes de la combustión del carbón en las centrales termoeléctricas [34, 35, 42] o las escorias de alto horno [43-48] que, de otro modo, se acumularían en los correspondientes vertederos contribuyendo a la contaminación ambiental.

d) Estos cementos ofrecen, en muchos casos, comportamientos durables similares o incluso mejores, que los que ofrecen los cementos Pórtland tradicionales. Cabe destacar su buena resistencia al ataque por sulfatos [49, 50], mejor resistencia ante ataques ácidos (clorhídrico, sulfúrico, acético etc...) [50, 51], no presentan los problemas de expansión derivados de la reacción “árido-alkali” que se produce, bajo determinadas condiciones, en el caso de morteros y hormigones de cemento Pórtland [50], presentan una muy buena adherencia con las armaduras de acero [52, 53] y además, estudios recientes han puesto de manifiesto que estos materiales mantienen sus buenas propiedades a altas temperaturas [54-56] y pueden actuar como inmovilizadores de determinados residuos tóxicos y/o peligrosos e incluso de residuos nucleares [57, 58].

De todo ello se deduce que estos materiales poseen un enorme potencial para ser empleados no sólo en el sector de la construcción sino en otros muchos campos.

1.2.1 FUNDAMENTOS SOBRE LOS CEMENTOS ALCALINOS

La activación alcalina de los aluminosilicatos transcurre a través de un complejo mecanismo que, en realidad, es una sucesión de fenómenos físicos y químicos que se producen por etapas en las que, por la acción de un medio fuertemente alcalino, se rompen las estructuras existentes en los materiales de partida y se forman nuevas estructuras a partir de procesos de precipitación y policondensación. En el rendimiento global de este proceso, así como en la composición de los productos de reacción obtenidos, influyen factores tales como la composición y microestructura de los materiales de partida, la incorporación de sílice soluble en el activador alcalino o el pH. Sin embargo, el mecanismo general por el cual un aluminosilicato se transforma en un material con buenas propiedades cementantes es independiente de que para ello se parta de una ceniza volante, un metacaolín o cualquier otra fuente de silicio y aluminio.

El primer modelo para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de aluminosilicatos fue propuesto por Glukovsky en la década de los 50 [59]. Dicho modelo consta de tres etapas diferenciadas:

1. Etapas de Destrucción – Coagulación:

En el momento en el que los aluminosilicatos de partida entran en contacto con la disolución alcalina, comienza a producirse la hidrólisis de los enlaces Al—O—Si, Al—O—Al y Si—O—Si; en ese instante, distintas especies de pequeño tamaño pasan del sólido de partida a la disolución que les rodea.

En medios fuertemente alcalinos, el Al^{+3} (aq.) se encuentra casi exclusivamente tetraédricamente coordinado y bajo la forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. El Si^{+4} posee una mayor carga y un menor radio que el Al^{+3} , por lo que presenta un carácter más ácido. Esto hace que, a diferencia del $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) se encuentre desprotonado en medio básico $(\text{OH})_{4-x}\text{SiO}_x^{x-}$. El hecho de que el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ permanezca protonado, incluso en

medios fuertemente alcalinos, favorece que tome parte en los procesos de condensación [60].

El catión M^+ ($M = Na, K$) procedente del activador alcalino empleado para generar un medio lo suficientemente básico, compensa la carga negativa de estas especies.

2. Etapas de Coagulación – Condensación

En esta etapa, la cantidad de productos disgregados ha aumentado considerablemente lo que provoca un mayor contacto entre los mismos y consecuentemente, la formación de una estructura de coagulación. La cercanía entre las distintas especies favorece, por lo tanto, las reacciones de condensación dando lugar a especies oligoméricas cada vez más grandes. Estas reacciones de condensación se ven muy favorecidas por el bajo contenido de agua presente en el sistema cementante.

3. Etapas de Condensación – Cristalización

En esta etapa se suceden las reacciones de policondensación y aparecen en el sistema las primeras micropartículas. Estas micropartículas, al igual que las partículas de la fase sólida inicial que no han reaccionado, actúan como germen de cristalización promoviendo la precipitación de los productos de reacción.

El modelo propuesto por Glukhovsky, junto con el desarrollo del conocimiento existente en torno al mecanismo por el cual transcurre la cristalización de zeolitas [61] y los avances en el empleo de técnicas como la resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-NMR) y la microscopía electrónica, han permitido explicar, con mayor precisión, el proceso de formación de estos polímeros inorgánicos alcalinos. De este modo, distintos autores han propuesto nuevos modelos que se adaptan bien a las observaciones experimentales y que profundizan en aspectos nanoestructurales de los productos de reacción [62-64].

Así, A. Fernández – Jiménez y A. Palomo [64] plantean un mecanismo de reacción para la activación alcalina de cenizas volantes que incluye las dos etapas controladoras de las reacciones de síntesis de zeolitas a partir de materiales silicoaluminosos en medio alcalino [61].

Alcanzado este punto, es interesante poner de relieve que la diferencia fundamental entre la síntesis de zeolitas a partir de aluminosilicatos sólidos por medio de disoluciones altamente alcalinas y la obtención de cementos alcalinos, radica en que, para la síntesis de estos últimos, el contenido de líquido en el sistema es muy bajo, lo que provoca que el sistema se sature con relativa rapidez y precipite en el sistema un silicoaluminato alcalino hidratado con estructura tridimensional. El elevado grado de condensación de este geopolímero y el déficit de líquido en el medio, dificultan enormemente el crecimiento ordenado de estructuras cristalinas zeolíticas.

De manera esquemática, en la Figura 1.2.1 se representa el mecanismo por el cual transcurre el proceso de activación alcalina de un aluminosilicato con bajo contenido en calcio (como una ceniza volante tipo F). Dicho mecanismo consta de las siguientes etapas [36, 64]:

Etapas 1. Nucleación:

En esta etapa, la fase vítrea de una ceniza volante se disuelve en el medio alcalino favoreciendo la formación de una pequeña cantidad de gel silicoaluminoso. Durante la nucleación, la composición de dicho gel se ve muy afectada por parámetros tanto cinéticos como termodinámicos. Esta etapa se puede subdividir en dos etapas que coinciden con las dos primeras etapas del mecanismo planteado por Glukhovsky.

1.a) Disolución: Los grupos hidroxilo provenientes de la disolución alcalina hidrolizan los enlaces Si—O—Al, Si—O—Si, Al—O—Al de la fase vítrea de la ceniza volante, originando la aparición de especies iónicas en el medio de reacción. La carga negativa de las especies silicato y aluminato se compensa con los metales alcalinos M^+ ($M = Na, K$) de la disolución activadora.

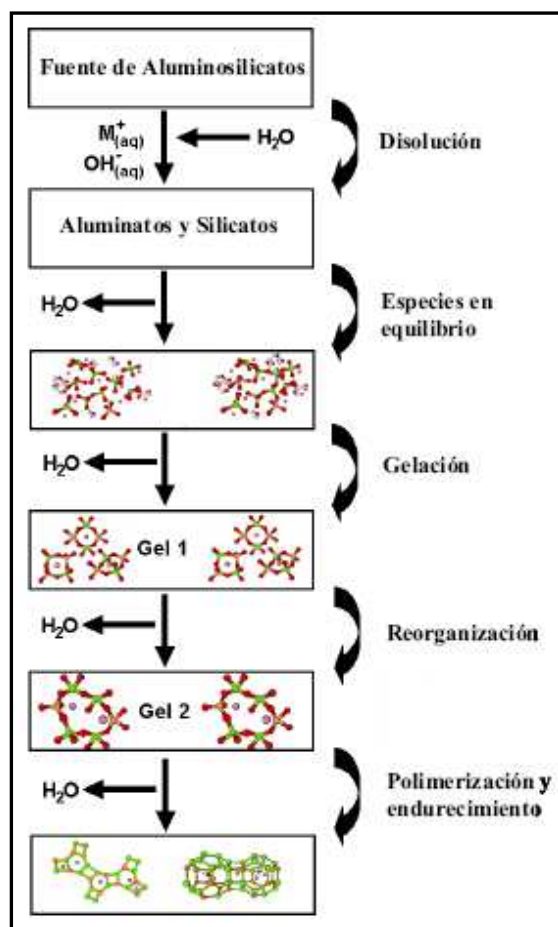


Fig. 1.2.1 Modelo conceptual de polimerización en el proceso de activación alcalina de cenizas volantes [36].

Estudios calorimétricos han demostrado que la disolución de la fase vítrea de la ceniza comienza tan pronto como entran en contacto la fase sólida con la disolución alcalina [35, 65] si bien, la velocidad con la que se hidroliza dicha fase está fuertemente condicionada por el pH del medio y la temperatura de curado, tal y como se comentará más adelante.

1.b) Polimerización: Las pequeñas moléculas resultantes de la hidrólisis del material de partida comienzan a aglutinarse y a condensar, dando lugar a moléculas de tamaños cada vez mayores que, finalmente, precipitan en forma de gel. El silicio y el aluminio están tetraédricamente coordinados con el oxígeno y distribuidos aleatoriamente formando enlaces del tipo Si—O—Al y Si—O—Si mediante compartición de oxígeno, una estructura tridimensional en la que quedan huecos de tamaño suficiente para alojar los

cationes metálicos (M^+) encargados de compensar la carga negativa derivada de la coordinación tetraédrica del aluminio.

Para el caso de la activación alcalina de cenizas volantes, estudios mediante FTIR y MAS NMR [66-68] han demostrado que, inicialmente, el gel que precipita en el sistema es rico en aluminio y presenta un ratio $Si/Al \approx 1$ (gel tipo I) pero, según transcurren las reacciones, dicho gel se reorganiza y se enriquece progresivamente en silicio alcanzando un ratio Si/Al próximo a dos (gel tipo II). Esto es debido a que, inicialmente, el medio es más rico en aluminio que en silicio ya que los enlaces $Al-O$ son más lábiles que los enlaces $Si-O$ o, lo que es lo mismo, se hidrolizan con mayor rapidez. Según progresan las reacciones, la concentración de especies silicato proveniente del sólido de partida aumenta, favoreciendo un enriquecimiento progresivo del gel en silicio. Tal y como se verá a lo largo de esta tesis, el ratio Si/Al del gel N-A-S-H juega un papel muy importante en lo que al desarrollo de resistencias mecánicas se refiere tal y como refleja la gráfica recogida en la Figura 1.2.2 [68].

En la Figura 1.2.3 se representa el grado de reacción de una ceniza activada alcalinamente con una disolución de NaOH 8M a distintos tiempos de curado a 85 ° C. En dicha figura se puede observar que, durante los primeros instantes, el grado de reacción aumenta rápidamente pero, conforme avanza el proceso, el progreso de la reacción se ralentiza. Esto es debido a que el gel que comienza a formarse en el sistema precipita sobre partículas de ceniza que no han reaccionado o que han sido atacadas sólo parcialmente, creando una capa compacta sobre las mismas. La formación de dicha capa dificulta el progreso de la hidrólisis de las partículas que aun no han reaccionado, ya que fuerza a que dicha hidrólisis transcurra por mecanismos de difusión (ver Fig. 1.2.3 b) [64].

1.c) Crecimiento: En esta etapa se suceden las reacciones de polimerización dando lugar a una estructura tridimensional compacta. Esta etapa determina la composición final del cemento obtenido y es decisiva en cuanto a la microestructura y distribución de poros en el material. Estos factores son críticos en el desarrollo de las propiedades físicas de material resultante. Debido a la escasez de líquido en el sistema, el progreso de esta etapa es muy lento.

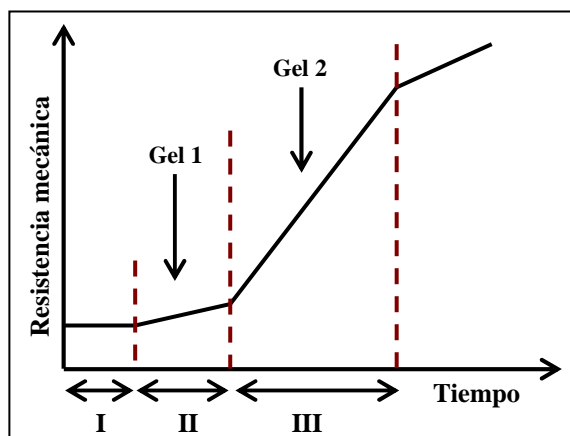


Fig. 1.2.2 Evolución de las resistencias mecánicas de los cementos alcalinos en función del tiempo [68].

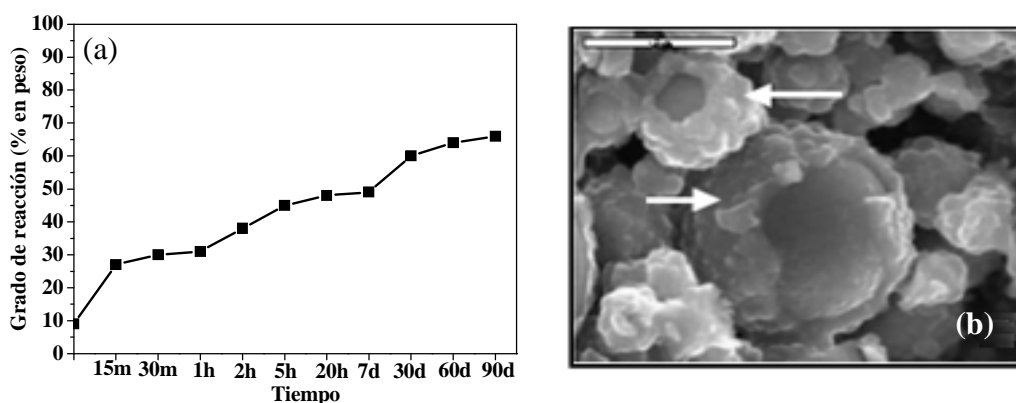


Fig. 1.2.3 (a) Evolución del grado de reacción de una ceniza volante activada alcalinamente con una disolución de sosa 8M. Temperatura de curado: 85 °C. (b) Micrografía correspondiente a esferas de ceniza sin reaccionar y parcialmente cubiertas por gel N-A-S-H [64].

1.2.2 FACTORES DETERMINANTES EN TORNO AL PROCESO DE ACTIVACIÓN ALCALINA

Las resistencias mecánicas que son capaces de desarrollar los cementos alcalinos basados en la activación alcalina de materiales silicoaluminosos, así como el resto de sus propiedades, dependen fundamentalmente de la cantidad de productos de reacción obtenidos, del ratio Si/Al del gel N-A-S-H formado, del grado de zeolitización del sistema y de la microestructura de la matriz cementante. Estos factores están, a su vez, fuertemente condicionados por la naturaleza de los materiales de partida y las condiciones de procesado, es decir, las condiciones experimentales bajo las cuales se lleva a cabo el

proceso de activación alcalina (tipo y concentración del activador alcalino, tiempo y temperatura de curado etc.). Estos factores determinan la distribución química y microestructural del silicio y del aluminio en la red del gel N-A-S-H y consecuentemente, las propiedades físicas y químicas finales del cemento obtenido [54, 62, 69-75]. A continuación se detalla la forma en que cada una de estas variables afecta a las propiedades finales de los cementos alcalinos.

1.2.2.1 Materiales de partida:

Los materiales más estudiados como conglomerantes en el proceso de activación alcalina han sido, tradicionalmente, las escorias de alto horno, el metacaolín (resultado de la deshidroxilación del caolín) y más recientemente, las cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón en las centrales termoeléctricas. En general, estos materiales se pueden clasificar en dos grupos diferenciados atendiendo al mayor o menor contenido en CaO que presentan.

a) Materiales con alto contenido de CaO:

Este grupo está representado por las escorias siderúrgicas, que son el residuo generado tras la fundición del hierro en altos hornos. Estos materiales poseen un elevado contenido en fase vítrea y son el resultado de la combinación de la ganga ácida arcillosa del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque con la cal y la magnesia de las calizas utilizadas como fundentes. Las escorias de alto horno están compuestas por calcio, silicio y aluminio principalmente. La activación alcalina de las mismas, transcurre bajo unas condiciones de alcalinidad moderada y pueden fraguar y endurecer a temperatura ambiente desarrollando buenas resistencias mecánicas [43-46].

El proceso por el cual las escorias de alto horno se transforman en un material con buenas prestaciones mecánicas es complejo y da lugar a un gel muy parecido al gel C-S-H (silicato cálcico hidratado) obtenido tras la hidratación del cemento Pórtland, con la diferencia de que éste (el procedente de las escorias) incorpora en su estructura una cantidad de aluminio

importante. Este aluminio tetraédrico incorporado en los productos de hidratación, es el principal eslabón de unión entre cadenas lineales para formar silicatos laminares [76].

b) Materiales con bajo contenido de CaO:

Dentro de este grupo se encuentran las cenizas volantes tipo F [77] y el metacaolín. Ambos materiales están compuestos fundamentalmente por silicio y aluminio, aunque la ceniza volante presenta contenidos de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 4 - 6 \%$ en peso) superiores a los del metacaolín, en el que la presencia de este elemento es prácticamente nula. El hierro presente en la ceniza suele encontrarse tanto formando parte de la estructura vítrea, como bajo alguna de sus formas cristalinas, hematite o magnetita fundamentalmente.

En teoría, cualquier aluminosilicato es susceptible de ser activado alcalinamente, siempre y cuando, presente unos contenidos relativamente altos de silicio y aluminio y una elevada solubilidad en medio básico [78].

Pese a que la activación alcalina de ambos materiales (cenizas volantes y metacaolín) transcurre siguiendo un mismo mecanismo y tras dicho proceso se obtienen, en ambos casos, los mismos productos de reacción (gel N-A-S-H y zeolitas) [63], la composición, la microestructura y por lo tanto, las propiedades finales del material obtenido varían significativamente en función del material de partida. Este hecho pone de manifiesto la estrecha relación existente entre la naturaleza de los materiales de partida (composición, mineralogía, morfología etc) y las propiedades finales del cemento obtenido tras la activación alcalina de las mismas.

b.1) Ceniza volante:

La ceniza volante es el residuo sólido que se obtiene por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de las centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados. Están compuestas principalmente por silicio, aluminio, hierro y en menor medida, por cantidades variables de calcio, titanio, magnesio etc. En las cenizas volantes tipo F (bajos contenidos

de CaO), la cantidad de sílice oscila entre un 40 – 60 % y la cantidad de alúmina entre un 20 – 30 %. En este tipo de cenizas, la cantidad de calcio varía de un 2 a un 5 %.

Tal y como se puede apreciar en la micrografía obtenida mediante SEM recogida en la Figura 1.2.4 (a), las partículas de ceniza volante presentan una morfología esférica. Dichas esferas pueden estar huecas o, por el contrario, pueden alojar a otras esferas de menor tamaño en su interior.

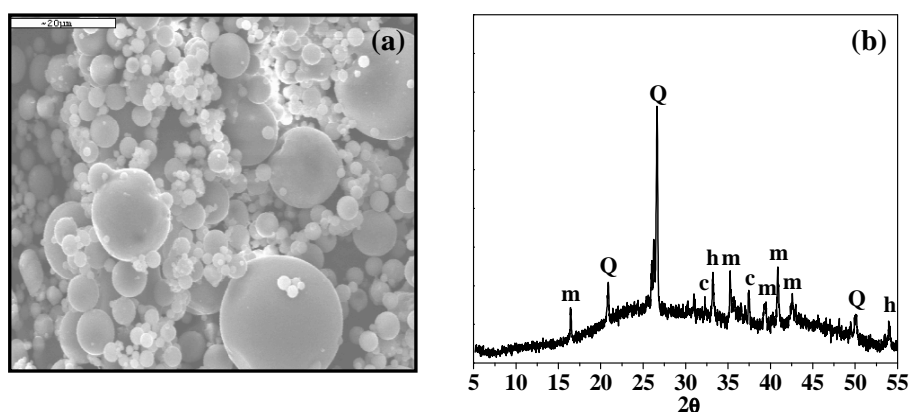


Fig. 1.2.4 (a) Micrografía SEM y (b) difractograma característicos de una ceniza volante.
Leyenda: Q: Cuarzo, m: Mullita, h: Hematite, c: óxido de calcio.

El carácter fundamentalmente vítreo de las cenizas volantes queda claramente reflejado en el difractogramas recogido en la Figura 1.2.4 (b), en el que, la presencia de un halo registrado entre valores de $2\theta \approx [20 - 30]^\circ$, evidencia la presencia de una fase carente de orden estructural [34]. Pese a que las cenizas volantes presentan una naturaleza fundamentalmente vítrea, mediante XRD, se constata la presencia de fases cristalinas minoritarias tales como cuarzo, mullita y hematite y/o magnetita.

La composición de las cenizas volantes puede variar de manera muy significativa dependiendo de la procedencia de la misma y estos cambios de composición, pueden modificar tanto la naturaleza como las propiedades finales de los cementos alcalinos obtenidos a partir de las mismas. A este respecto, A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, llevaron a cabo un estudio pormenorizado con cenizas de distinta procedencia con el fin de establecer una serie de criterios composicionales que pudieran garantizar la obtención de materiales con buenas propiedades cementantes [34]. Estos criterios son los siguientes:

- Porcentaje de material inquemado inferior al 5 %
- Contenido de Fe_2O_3 inferior al 10 %
- Bajo contenido en CaO ($< 5 \%$)
- Contenido de sílice reactiva entre el 40 – 50 %
- Contenido de Al_2O_3 reactivo del 18 – 20 %
- Alto contenido en fase vítrea ($> 50 \%$)
- 80 – 90 % de las partículas con diámetro inferior a $45 \mu\text{m}$

b. 2) Metacaolín

El caolín, es una roca de color blanco, o débilmente coloreado, que presenta, por norma general, más de un 15 % (en peso) de material arcilloso de composición fundamentalmente caolinítica. El caolín deriva de la descomposición de los feldespatos por acción del agua y del CO_2 atmosférico, principalmente. Tras el proceso de beneficiado del caolín, se obtiene la caolinita [79].

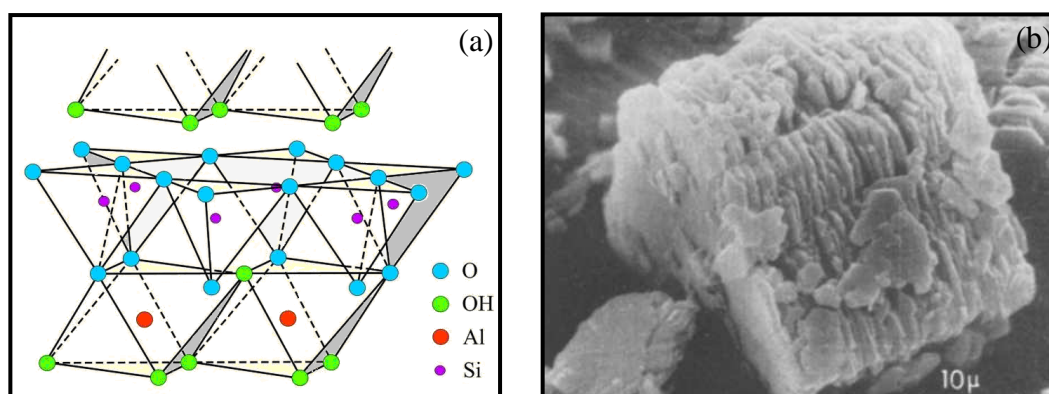
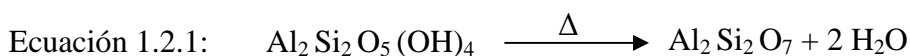


Fig. 1.2.5 (a) Representación de la estructura de una lámina de caolinita y (b) micrografía SEM de un caolín [80].

La caolinita es un filosilicato perteneciente al grupo de los minerales de la arcilla de composición $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Su estructura consiste en una lámina de tetraedros de SiO_4^{4-} (capa T) unida a otra formada por octaedros de alúmina (capa O) mediante compartición de los oxígenos apicales de la capa T (oxígenos no compartidos entre tetraedros de SiO_4^{4-}) y

los octaedros de alumina. En la Figura 1.2.5 (a) se representa, de manera esquemática, la disposición espacial de los átomos en una capa T:O. La caolinita cristaliza en forma de láminas muy pequeñas de forma pseudo-hexagonal (ver Fig. 1.2.5 b) y desde el punto de vista cristalográfico, pertenece al sistema trigonal. En el caso de la caolinita, no se producen las sustituciones isomórficas tan características de otros minerales de la arcilla, por lo que es eléctricamente neutra. En el caso específico de la caolinita, las láminas T:O se agrupan entre si mediante puentes de hidrógeno, dando lugar a dominios de láminas.

Con el fin de aumentar su reactividad, los minerales de la arcilla pueden ser sometidos a tratamientos térmicos en los que, por acción del calor, pierden el agua estructural (grupos hidroxilo de la capa O) dando lugar al colapso de la estructura y por lo tanto, a la formación de una nueva fase amorfa. Para el caso de la caolinita, esta fase amorfa generada tras el correspondiente proceso térmico recibe el nombre de metacaolinita. A continuación se presenta la ecuación (Ec. 1.2.1) que describe la transformación de la caolinita en metacaolinita por la acción de la temperatura:



De manera general, la deshidroxilación de los minerales de la arcilla comienza entre los 300 – 400 ° C y se desencadena rápidamente entre los 500 – 600 ° C, aunque tanto la temperatura como el tiempo necesario para completar la deshidroxilación, depende del tipo de mineral de la arcilla en cuestión.

Esta tesis está centrada en la activación alcalina de aluminosilicatos con un bajo contenido de CaO.

1.2.2.2 Activador alcalino:

Los activadores alcalinos son compuestos que, ya sea en estado líquido o sólido, son capaces de generar en el medio una basicidad lo suficientemente elevada como para hidrolizar satisfactoriamente los aluminosilicatos de partida. Los activadores alcalinos más comúnmente empleados son las disoluciones de hidróxido sódico e hidróxido potásico y es

muy frecuente, la incorporación de una pequeña cantidad de silicato sódico o *waterglass*, en dichas disoluciones.

Se ha observado que, para una misma concentración de hidróxido alcalino, las propiedades de los materiales cementantes obtenidos varían sustancialmente dependiendo del tipo de catión metálico, es decir, la elección de uno u otro catión juega también un papel importante en este proceso [69, 72, 78, 81-84]. Estudios al respecto, ya sean en torno a la activación alcalina de cenizas volantes u otros aluminosilicatos de origen natural, ponen de manifiesto que el grado de hidrólisis alcanzado es mayor cuando se emplea hidróxido sódico. En principio, cabría esperar que el KOH presentase una mayor actividad disolvente debido a su mayor alcalinidad, sin embargo, la realidad demuestra que es el NaOH el que posee una mayor capacidad de liberación de monómeros de silicato y aluminato. Todo apunta a que la diferencia de tamaño entre estos iones es un factor determinante en la cinética de reacción [83, 85]. Hay que recordar que el grado de hidrólisis alcanzado está directamente relacionado con la cantidad de gel N-A-S-H que precipita en el sistema y por tanto, con las resistencias mecánicas que el cemento obtenido sea capaz de desarrollar.

En cuanto a la composición y morfología de los productos de reacción, A. Fernández Jiménez et al [84] observaron que al emplear activadores alcalinos potásicos, la matriz cementante generada a partir de la ceniza volante era más porosa y por tanto, menos resistente que la generada al emplear activadores sódicos. Así mismo, observaron que en presencia de Na^+ , el gel N-A-S-H tiende a enriquecerse en silicio con el tiempo de curado sin embargo, esta pauta no está tan clara cuando la activación alcalina transcurre en presencia de K^+ . Como se ha comentado con anterioridad, el ratio Si/Al del gel N-A-S-H tiene una enorme incidencia en las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos. Otros autores llegan a la conclusión de que el potasio favorece la incorporación de un mayor contenido de aluminio en los productos de reacción, lo que justificaría la disminución de las resistencias mecánicas en presencia de este catión [72, 86]. Por otro lado, H. Xu y J.S.J. van Deventer [82] observaron una mejora de las resistencias mecánicas obtenidas en presencia de K^+ tras activar una serie de aluminosilicatos de origen natural, pese a obtener un menor grado de hidrólisis con este activador. Esto lleva a pensar que el efecto del catión puede estar condicionado, a su vez, por la naturaleza de los materiales de partida. En

general se observa que el grado de zeolitización es superior en presencia de Na^+ . Este dato es coherente con estudios previos en torno a la síntesis de zeolitas [85].

En relación al silicato sódico, múltiples estudios ponen de manifiesto que la incorporación de una pequeña cantidad de silicato soluble en la disolución alcalina mejora las propiedades mecánicas del cemento obtenido ya que se incorpora una mayor cantidad de silicio en los productos de reacción y la matriz cementante obtenida es más compacta [84, 87, 88]. Pese a que su incorporación puede provocar una disminución del grado de reacción, los materiales cementantes obtenidos en presencia de silicato sódico presentan mejores propiedades mecánicas ya que las matrices obtenidas son más compactas y el ratio Si/Al de los productos de reacción es mayor. Además, se ha observado que el aumento de la cantidad de silicato sódico en el activador alcalino puede llegar a dificultar la cristalización de especies zeolíticas (el grado de zeolitización también influye en las propiedades finales del material obtenido) [89, 90].

En relación a la cantidad de silicato sódico incorporado, Criado et al. [87, 88] observaron que el grado de polimerización de la sílice presente en el silicato sódico aumenta conforme aumenta la cantidad de dicho compuesto incorporado en el activador alcalino. El mayor o menor grado de polimerización, incide en la cinética de la reacción y en la naturaleza del gel N-A-S-H inicialmente formado de la siguiente manera; (i) la presencia de sílice monomérica y dimérica en menor medida (poco polimerizada) acorta el tiempo necesario para que comience la precipitación del gel, (ii) un incremento en la cantidad de sílice dimérica acelera aun más la precipitación del gel, pero el gel formado bajo estas condiciones es termodinámicamente menos estable y (iii) la presencia de trímeros cíclicos da lugar a la formación de geles inicialmente más estables pero retardan el progreso de la reacción.

El empleo de carbonatos también ha sido objeto de estudio debido a su actuación como promotores de la condensación pero, en lo que a activación alcalina se refiere, se ha constatado que su empleo induce una disminución de las resistencias mecánicas, ya que reacciona muy rápido con especies silicato y con los OH^- provocando acidificación del medio y por tanto, una disminución del grado de reacción [84, 91].

1.2.2.3 pH:

El grado de hidrólisis de los aluminosilicatos aumenta al aumentar el pH de la disolución empleada, si bien, esto es así hasta un determinado punto a partir del cual, un aumento en la concentración de iones OH^- no modifica, de manera destacable, la cantidad de material solubilizado [70, 92].

Para lograr un rendimiento óptimo en el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos, es necesario que el pH del sistema sea similar al que genera una disolución de hidróxido sódico 8M. Una basicidad inferior a la que genera esta disolución conlleva una caída de las resistencias mecánicas de los cementos obtenidos mediante este proceso ya que la fuerza iónica generada en el sistema “conglomerante - disolución activadora” no es lo suficientemente elevada como para hidrolizar satisfactoriamente el silicio y aluminio presente en los materiales de partida.

La cantidad de material hidrolizado está directamente relacionado con la cantidad de productos de reacción que se forman en el medio y por tanto, este factor también influye directamente sobre las resistencias mecánicas que desarrollará el cemento obtenido.

1.2.2.4 Tiempo y temperatura de curado:

Las condiciones de curado también presentan un efecto significativo en el desarrollo de la microestructura y las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos con base silicoaluminosa [71, 73, 91, 93, 94]. Por lo general, el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre $[50 - 90]^\circ\text{C}$ con el fin de favorecer la disolución del aluminosilicato de partida ya que, a temperatura ambiente, la velocidad de disolución de este tipo de materiales es considerablemente lenta.

Distintos autores han concluido que las resistencias mecánicas de los cementos alcalinos aumentan conforme aumenta la temperatura de curado, especialmente, durante las primeras horas de reacción. Esto es debido a que un aumento de temperatura afecta a la cinética de reacción acelerándola por lo que, ya desde muy cortas edades, el cemento obtenido es

capaz de desarrollar unas resistencias mecánicas considerables. Sin embargo, esto es así hasta un determinado punto a partir del cual, el incremento de las resistencias mecánicas como consecuencia de aumentar la temperatura, deja de ser significativo [73].

El factor temperatura está íntimamente relacionado con el factor tiempo de manera que un mayor tiempo de curado térmico se traduce en una mejora significativa de las propiedades mecánicas [64, 91, 93]. Al igual que sucedía con el factor temperatura, a partir de cierto punto, la mejora de las propiedades mecánicas con el tiempo no es tan relevante porque el grado de reacción es ya alto y los mecanismos de difusión (lentos) controlan el final de las reacciones [64]. En algunos estudios se ha podido observar que con el tiempo de curado se incrementa el grado de zeolitización del sistema [89].

Además del tiempo y la temperatura, las condiciones de humedad relativa en los procesos iniciales de curado inciden en el transcurso de las reacciones de activación alcalina [91, 93, 94]. Por lo general, es recomendable trabajar en condiciones de humedad relativa superior al 90 % ya que, de esta manera, se evita la posible carbonatación del cemento por la acción del CO₂ atmosférico [91]. La carbonatación tiene como consecuencia principal la acidificación del medio, lo que ralentiza la velocidad de activación del material de partida y por lo tanto, su desarrollo mecánico-resistente.

Tras realizar un estudio pormenorizado sobre la influencia del tipo de curado sobre la activación alcalina de cenizas volantes para un mismo tiempo y temperatura de curado, Kovalchuck et al. [94] concluyeron que, este factor, determina la disponibilidad de agua en la matriz cementante durante el fraguado y endurecimiento de la misma y por lo tanto, influye directamente sobre la cinética, el grado de reacción y la microestructura final del cemento obtenido. En este estudio se observó una disminución de las resistencias mecánicas de los cementos curados en ausencia de humedad debido a la pérdida de agua del sistema por evaporación. Esta pérdida de agua provoca una disminución del grado de reacción de la ceniza lo que, a su vez, se traduce en la formación de geles con un mayor contenido de aluminio lo que, como se ha comentado con anterioridad, juega en contra del desarrollo mecánico-resistente del cemento obtenido. Por otro lado, la ausencia de humedad también conlleva la generación de poros de mayor tamaño a los observados

cuando el curado se realiza en condiciones de humedad relativa alta o se evita la pérdida del agua de la pasta por evaporación.

1.2.2.5 Granulometría:

La susceptibilidad de los aluminosilicatos de partida ante el proceso de activación alcalina depende, en gran medida, de la cantidad de fase amorfa/vítrea presente en las mismas ya que son estas fases y no las fases cristalinas, las que se hidrolizan en medio básico, al menos de manera significativa.

Aun así, independientemente de la cantidad de fase amorfa o vítrea presente en los materiales de partida, las reacciones involucradas en este proceso no transcurren satisfactoriamente si la granulometría de los mismos no es la adecuada y esto es así independientemente de las características composicionales y/o de procesamiento de dichos materiales. Dicho de otra manera, una granulometría inadecuada merma la aptitud inicial de un material para ser empleado como fuente de silicio y aluminio en la síntesis de los cementos alcalinos.

Para que el rendimiento de la activación alcalina de las cenizas volantes sea el adecuado, es requisito que una fracción en torno al 80 % de las partículas que componen dicho material presenten un diámetro de partícula inferior a 45 μm [34]. Distribuciones granulométricas compuestas por partículas de mayor tamaño hacen que la ceniza no desarrolle todo su potencial como material cementante en el proceso de activación alcalina.

1.2.2.6 Ratio disolución alcalina/conglomerante (“S/B”):

La importancia del agua presente en un sistema cementante radica en que permite la correcta interacción conglomerante- activador alcalino y actúa como medio de reacción y medio conductor de las especies reaccionantes durante el proceso. Además, el mayor o menor contenido de la misma, incide directamente sobre las propiedades reológicas de la pasta resultante, y la reología de las pastas frescas de cemento (ya sea Pórtland o cualquier otro material con propiedades cementantes) condiciona la trabajabilidad de las mismas.

Para el caso del cemento Pórtland, se sabe que el aumento del contenido de agua empleada para hidratar el cemento mejora las propiedades reológicas de la pasta fresca en detrimento de las resistencias mecánicas debido a la mayor porosidad que induce un aumento del ratio agua/cemento (ratio “w/c”) [95, 96]. Inicialmente, se podría pensar que los mismos principios físicos argumentados para explicar el comportamiento de las pastas de Pórtland pueden aplicarse al caso de los cementos activados alcalinamente, si bien, hay que tener presente que un aumento en el contenido de disolución alcalina conlleva, no sólo un aumento en el contenido de agua, como sucede en el caso del cemento Pórtland, sino también un aumento en el contenido de álcalis. De ahí se deduce que el ratio “disolución alcalina /conglomerante” no solo ha de repercutir en la microestructura de la matriz generada, sino también en la naturaleza de los productos de reacción.

A este respecto, son escasos los estudios en los que se aborda el modo en que esta variable afecta a la composición y estabilidad termodinámica de los productos de reacción obtenidos mediante el proceso de activación alcalina, por lo que este factor será objeto de estudio profundo en uno de los apartados de la presente memoria de tesis [97].

A la vista de lo comentado hasta el momento, todos estos factores tienen un papel relevante en el desarrollo de los cementos alcalinos y el efecto de los mismos no siempre es complementario, lo que dificulta enormemente la búsqueda de un equilibrio entre todos estos factores para obtener cementos con unas propiedades determinadas.

1.2.3 EL GEL N-A-S-H

El principal producto de reacción de la activación alcalina de materiales silicoaluminosos (metacaolín y/o ceniza volante) es un aluminosilicato alcalino amorfo tipo gel, comúnmente denominado gel N-A-S-H. Este gel, está formado por tetraedros de silicio y aluminio tetraédricamente coordinados con oxígeno y distribuidos de manera aleatoria a lo largo de cadenas que se entrecruzan entre sí dando lugar a una estructura tridimensional en forma de armazón compacto en la que quedan cavidades adecuadas para alojar los cationes alcalinos encargados de compensar el déficit de carga electronegativa generada por la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica.

El desorden inherente del gel N-A-S-H dificulta tremendamente su estudio mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Si se comparan los difractogramas generados por una ceniza y esa misma ceniza tras ser sometida al proceso de activación alcalina (ver Fig. 1.2.5), se observa un ligero desplazamiento del halo característico de la fase vítrea de la ceniza ($2\theta \approx 20 - 30^\circ$) hacia valores mayores de 2θ ($2\theta \approx 25 - 35^\circ$). Este desplazamiento se asocia con la precipitación del gel N-A-S-H en el sistema y por tanto, es indicativo de que las reacciones de activación alcalina han tenido lugar [34, 38, 98].

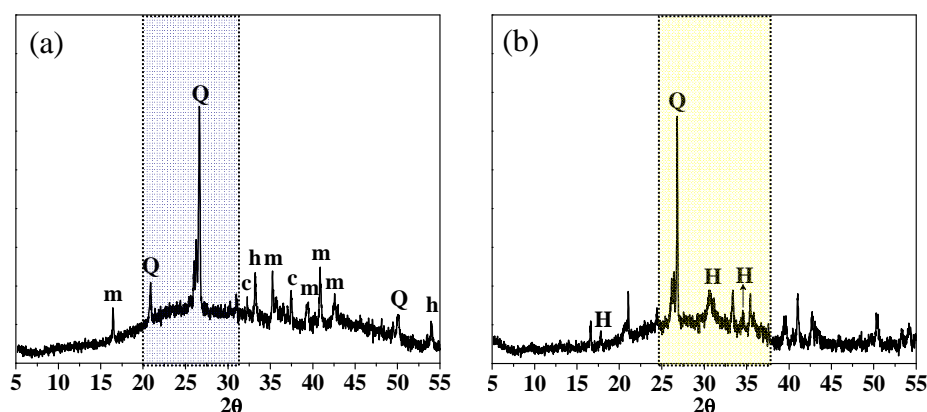


Fig. 1.2.5 Difractogramas generados por (a) una ceniza volante y (b) esa misma ceniza tras ser activada alcalinamente con una disolución de sosa 10M y waterglass en relación 85:15 respectivamente y tras un proceso de curado de 20 horas a 85°C .

Leyenda: m; Mullita, Q: Cuarzo, h: Hematite, c: óxido de calcio, H: Herschelita

Esto mismo sucede cuando se parte de metacaolín o cualquier otro material silicoaluminoso reactivo. En definitiva, la técnica de difracción de rayos X no permite profundizar en las características estructurales y/o composicionales del gel N-A-S-H debido a su carácter amorfo, sin embargo, es posible estudiar el tipo de especies zeolíticas (producto secundario de reacción) que cristalizan en la matriz cementante como consecuencia de dicho proceso de activación alcalina.

Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear con ángulo de giro mágico (MAS NMR), se ha comprobado que el gel N-A-S-H presenta un cierto orden a nivel nanoestructural. Esta técnica permite estudiar, directamente, los núcleos de silicio y aluminio de manera que la frecuencia de resonancia de los mismos, nos da una idea precisa

en torno al entorno químico que presentan dichos núcleos. Esta técnica ha resultado ser muy útil en el estudio de los cementos alcalinos.

Davidovits, a finales de la década de los 80, fue el primero en estudiar la estructura de los, geopolímeros (denominación que este autor ha extendido de forma masiva) basados en metacaolín utilizando esta técnica de NMR [30] y desde entonces, este aspecto ha sido abordado por múltiples autores [67, 88, 98-101].

De los múltiples estudios realizados en torno a la caracterización de los cementos alcalinos mediante MAS NMR y de los estudios previos realizados en torno a la caracterización de silicatos y aluminosilicatos mediante esta misma técnica [102-106], se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) ^{27}Al MAS-NMR:

- El aluminio presente en la ceniza volante se encuentra mayoritariamente en coordinación tetraédrica ($\delta \text{ Al (IV)} \approx 50 - 80 \text{ ppm}$) si bien, es frecuente encontrar aluminio en coordinación octaédrica ($\delta \text{ Al (VI)} \approx (-10) - 20 \text{ ppm}$) característico de la fase mullita [30, 67, 101]. En el metacaolín, el aluminio está en coordinación tetraédrica y pentaédrica ($\delta \text{ Al (IV)} \approx 50 - 80 \text{ ppm}$) en proporciones muy similares y al igual que en el caso de las cenizas, se detecta también aluminio en coordinación octaédrica en menor proporción (ver Fig. 1.2.6 a y c) [102-104].
- El aluminio en los productos de reacción se encuentra únicamente en coordinación tetraédrica, si bien, la señal aparece ligeramente desplazada con respecto al aluminio tetraédrico de los materiales de partida como consecuencia de los cambios estructurales que han tenido lugar (ver Fig. 1.2.6 b y d). Es frecuente detectar una señal residual asociada con aluminio en coordinación octaédrica pero, en base a los estudios al respecto, esta señal se asocia con el Al (VI) perteneciente a la fracción de materiales de partida que no ha reaccionado y no con la formación de productos de reacción en los que el aluminio esté como Al (VI) [30, 67, 101].

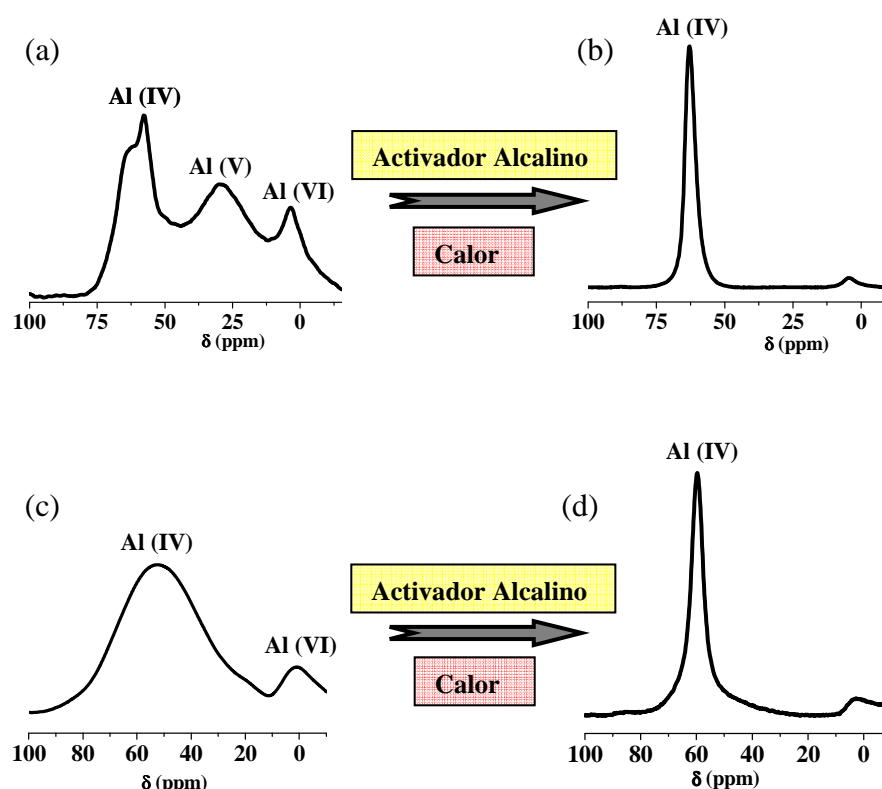


Fig 1.2.6 Espectros ^{27}Al MAS-NMR característicos de (a) metacaolín. (b) metacaolín activado alcalinamente, (c) ceniza volante y (d) ceniza volante activada alcalinamente.

- Tras comparar los espectros ^{27}Al MAS-NMR de la ceniza volante y el metacaolín con los espectros generados por los cementos alcalinos obtenidos a partir de dichos materiales, se concluye que el aluminio en coordinación octaédrica permanece prácticamente inalterado mientras que el Al (V) y el Al (IV) reaccionan en medio básico y pasan a formar parte de la estructura de los productos de reacción como aluminio tetraédrico.

b) ^{29}Si MAS-NMR:

- Grado de polimerización:** El desplazamiento químico (δ (ppm)) al que aparecen las señales de los espectros ^{29}Si MAS-NMR proporciona información en torno al número de enlaces Si—O—Si que presenta el núcleo de silicio, o lo que es lo mismo, nos da una idea precisa en lo referente al grado de polimerización del mismo (ver Fig. 1.2.7 a). El incremento en el número de enlaces Si—O—Si alrededor del núcleo de silicio estudiado implica un apantallamiento del mismo, lo

que se traduce en un desplazamiento de la señal de resonancia hacia desplazamientos químicos más negativos (ver Fig. 1.2.7 a) [102, 103, 105, 106]. Según los espectros ^{29}Si MAS-NMR característicos de los cementos alcalinos, ya sean preparados a partir de metacaolín o ceniza volante, estos materiales presentan un esqueleto estructural altamente polimerizado en el que predominan las unidades estructurales tipo Q^4 [30, 98-101]. Mediante ^{17}O MAS-NMR, se ha confirmado que la cantidad de grupos hidroxilo terminales es prácticamente despreciable [107].

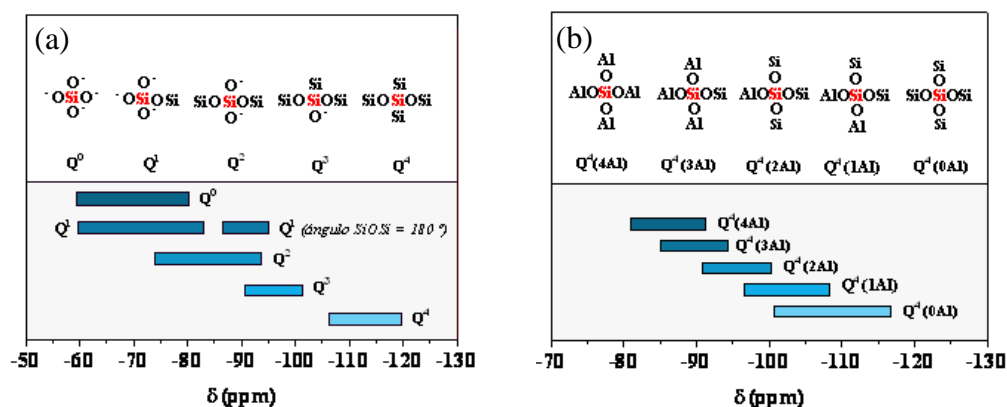


Fig. 1.2.7 (a) Rango de los desplazamientos químicos ^{29}Si de las unidades Q^n ($n=1-4$) en silicatos sólidos. (b) Rango de los desplazamientos químicos ^{29}Si de las unidades estructurales $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ($m=1-4$) en aluminosilicatos [102].

- **Grado de sustitución de Si (IV) por Al (IV):** Dentro del intervalo característico en el que resuenan las unidades estructurales del tipo Q^4 , se producen desplazamientos hacia mayores o menores frecuencias en función del tipo de átomos T ($\text{T} = \text{Si}$ o Al) presentes en la segunda esfera de coordinación del núcleo de silicio estudiado. La sustitución de uno o más átomos de silicio por átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación se traduce en un desplazamiento significativo de la señal de resonancia hacia desplazamientos químicos menos negativos. Más concretamente, la sustitución de un silicio por un aluminio provoca un desapantallamiento de la señal de resonancia de 5 ppm aproximadamente [102, 103, 106].

Para el caso de los geopolímeros, Davidovits constató que estos materiales pueden presentar un amplio abanico de entornos estructurales que va desde unidades estructurales tipo $\text{Q}^4(4\text{Al})$ en las que un tetraedro de silicio está enlazado a cuatro tetraedros de aluminio, hasta unidades estructurales del tipo $\text{Q}^4(0\text{Al})$, en las que el silicio está enlazado

exclusivamente a cuatro tetraedros SiO_4 [30]. En 2007, van Deventer y colaboradores publicaron un estudio comparativo entre los cementos alcalinos sintetizados a partir de metacaolín y ceniza volante mediante NMR y concluyeron que la distribución química del silicio y el aluminio en estos materiales es muy similar con independencia del tipo de materia prima (ceniza o metacaolín) empleada para su síntesis [63]. Fernández-Jiménez et al. (2006) [68] observaron, por su parte, que el espectro ^{29}Si MAS-NMR de los cementos alcalinos a cortas edades exhiben un predominio de unidades estructurales tipo Q^4 (4Al), indicativo de que inicialmente, en el sistema precipita un gel metaestable con un ratio $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ denominado *gel I*. Según aumenta el tiempo de curado, aumenta la intensidad de las señales correspondientes a entornos de silicio más apantallados (rodeados por un menor número de aluminios) en detrimento de las unidades estructurales más ricas en aluminio (*gel II*). Mediante esta misma técnica, Criado et al. (2008) [88] advirtieron que la incorporación de sílice soluble poco polimerizada en el activador alcalino, favorece la obtención de geles más ricos en silicio ya desde cortas edades.

Además de XRD y MAS NMR, técnicas tales como FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) o SEM (microscopía electrónica de barrido) han contribuido enormemente al desarrollo del conocimiento de la microestructura y composición del gel N-A-S-H [64, 66, 68, 75, 87, 108].

1.3 FUENTES DE SILICIO Y ALUMINIO ALTERNATIVAS EN EL PROCESO DE ACTIVACIÓN ALCALINA: ARCILLAS COMUNES, FELDESPATOS Y VIDRIO

De todo lo mencionado hasta ahora se puede extraer como conclusión que los cementos alcalinos constituyen una alternativa, cada vez más real, al empleo de cemento Pórtland, si bien, todavía queda mucho estudio por delante.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, una de las ventajas que ofrece el cemento Pórtland es que las materias primas necesarias para su fabricación son abundantes y su precio es relativamente bajo. En base a esto, un aspecto importante a tener en consideración a la hora de valorar el posible empleo de un cemento alternativo al cemento

Pórtland, es la disponibilidad y el coste de las materias primas necesarias para su fabricación.

En relación a las cenizas volantes, hay que tener en cuenta que, aunque en las centrales termoeléctricas se generan grandes cantidades de este material, estas centrales no son habituales en determinados países por lo que los costes añadidos por transportar este material podrían encarecer el proceso. Por otro lado, ya se ha comentado la enorme dependencia entre las propiedades físicas y químicas de los cementos alcalinos con la naturaleza de los materiales empleados para su obtención y a este respecto, se sabe que la composición de las cenizas volantes no es homogénea y varía atendiendo a su procedencia. Este hecho puede suponer una limitación en zonas en las que, pese a contar con un abastecimiento regular de ceniza volante, las características composicionales de la misma (por ejemplo debido al tipo de carbón empleado) no sean las adecuadas [34].

El caolín, por su parte, es producido anualmente por cerca de 50 países aunque, realmente, muchos de ellos apenas mantienen una producción regular y un volumen suficiente como para ser considerados en el mercado mundial de este material. Además, el caolín natural ha de ser sometido previamente a un proceso de beneficiado con el fin de enriquecerlo en caolinita, lo que supone otro gasto adicional [79].

En este sentido, resulta por lo tanto interesante estudiar el posible empleo de otros materiales silicoaluminosos en dicho proceso con el fin de subsanar las posibles limitaciones de abastecimiento derivadas del empleo de metacaolín o cenizas volantes e incluso, una vez conocido su comportamiento frente a la activación alcalina, estudiar el posible empleo de estos materiales como correctores y /o complementos composicionales de las cenizas.

1.3.1 ARCILLAS COMUNES Y FELDESPATOS

El número de trabajos publicados en torno a la activación alcalina de cenizas volantes y metacaolín durante los últimos años es muy elevado, no obstante, el posible empleo de

arcillas comunes u otros aluminosilicatos de origen natural en el proceso de activación alcalina, apenas ha sido abordado [78, 81, 82, 109-111].

En los estudios realizados al respecto, se ha evidenciado que las arcillas comunes podrían ser empleadas como materiales de partida en el proceso de activación alcalina. Así, Buchwald et al. [109, 110], realizaron distintos estudios en torno a la susceptibilidad de arcillas del tipo esmectita y esmectita/illita ante el proceso de activación alcalina y concluyeron que estos materiales, tras el adecuado proceso de activación térmica, se solubilizan parcialmente en medio básico (NaOH 6M) dando como resultado un material capaz de endurecer tras un suave proceso de curado térmico (60 ° C). Estos autores observaron que, tanto la reactividad en medio básico de estas arcillas (cantidad de sílice y alumina solubilizada), como las propiedades finales del cemento obtenido, parecen estar muy influenciadas por el tratamiento térmico al que son previamente sometidas. Xu y van Deventer (2000), por su parte [82], examinaron el posible empleo de 16 minerales silicoaluminosos naturales con distintas estructuras y composiciones (illita, sillimanita, andalusita, etc) como fuentes potenciales de silicio y aluminio en el proceso de activación alcalina concluyendo que todos ellos, en mayor o menor medida, se solubilizaban en medio básico (en mayor extensión si se empleaba NaOH en vez de KOH por lo general) y, tras un proceso de curado a 35 ° C durante 72 horas, eran capaces de desarrollar resistencias mecánicas que oscilaban desde los 2.5 hasta los 19 MPa, aproximadamente, dependiendo de la composición y estructura del mineral en cuestión, la solubilidad del mismo en medio básico, el catión alcalino incorporado con el activador etc.

Pese a que distintos autores coinciden en que las arcillas comunes y otros aluminosilicatos de origen natural, como son los feldespatos, podrían ser empleados como materiales de partida en el proceso de activación alcalina, las prestaciones mecánicas que ofrecen los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos son, por norma general, inferiores a las que ofrecen los cementos alcalinos obtenidos a partir de las cenizas volantes o el metacaolín. De los estudios anteriormente citados, se extrae que uno de los principales motivos por los cuales estos materiales no ofrecen tan buenas prestaciones como las cenizas volantes, es la menor reactividad de los mismos frente al proceso de activación alcalina. No obstante, dadas las ventajas tanto económicas como de disponibilidad que

acarrearía el empleo de las arcillas comunes y los feldespatos (el estudio de estos últimos apenas ha sido abordado), resulta interesante pensar en estudiar en profundidad tanto el comportamiento de los mismos frente al proceso de activación alcalina, como si el tratamiento térmico de los mismos, por encima de la temperatura de deshidroxilación, puede dotar a dichos materiales de una mayor reactividad. A este respecto, no hay que olvidar que las materias primas empleadas en el proceso de fabricación del cemento Pórtland también requieren un procesado adecuado y la composición de las mismas también puede variar dependiendo de su origen.

1.3.2 CENIZAS VOLANTES SINTÉTICAS: VIDRIOS SINTETIZADOS A PARTIR DE ARCILLAS COMUNES Y FELDESPATOS

En base a lo comentado a lo largo de esta Introducción, es obvio que el hecho de que los materiales de partida presenten una reactividad adecuada en medio básico es un elemento clave. A este respecto, uno de los factores que se sabe propicia que la reactividad de materiales tales como las escorias de alto horno, las cenizas volantes o el metacaolín exhiban una buena reactividad bajo las condiciones experimentales que gobiernan el proceso de activación alcalina es su estructura desordenada. El metacaolín es una fase amorfa, si bien, todavía mantiene parcialmente su estructura tras el proceso de deshidroxilación. Tanto las cenizas volantes como las escorias de alto horno son materiales fundamentalmente vítreos.

Los vidrios, desde el punto de vista composicional, son análogos a los materiales cristalinos de los que proceden (ver Fig. 1.3.2) con la salvedad de que, debido al brusco enfriamiento al que son sometidos una vez se ha fundido la mezcla de partida, presentan una estructura desordenada lo que, a priori, podría favorecer su empleo como material de partida en la producción de cementos alcalinos.

Teniendo en cuenta que uno de los factores que propicia el empleo de las cenizas volantes o las escorias de alto horno es su carácter vítreo parece razonable pensar que, partiendo de aluminosilicatos de origen natural, tales como las arcillas comunes o los feldespatos, podrían obtenerse vidrios o materiales fundamentalmente vítreos, que solucionasen las

limitaciones encontradas en torno a la reactividad de estos materiales. La obtención de un material vítreo a partir de aluminosilicatos de origen natural requeriría trabajar a temperaturas muy elevadas por lo que la síntesis de estos materiales, requiere la incorporación de óxidos fundentes en la mezcla de partida. Estos óxidos fundentes (generalmente óxidos alcalinos y alcalino-térreos) favorecen la apertura de la red cristalina disminuyendo la viscosidad del fundido y por lo tanto, permiten obtener materiales vítreos a temperaturas tecnológicamente viables [113].

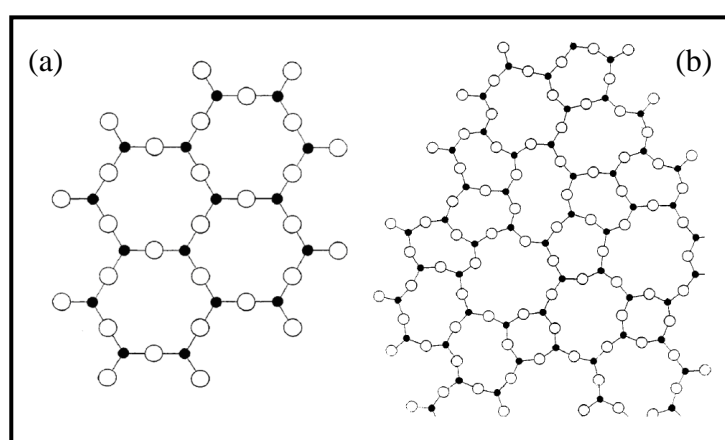


Fig. 1.3.2 (a) Representación esquemática de una red cristalina y (b) representación esquemática de la red vítrea de ese mismo compuesto [112].

Muy recientemente, el empleo de vidrio de diferente composición y procedencia, ha empezado a suscitar interés tanto en la industria cementera como entre la comunidad científica.

El empleo de este material ha ido inicialmente enfocado hacia la sustitución parcial de clínker en hormigones de cemento Pórtland [114, 115] o como material de partida en la elaboración de hormigones alcalinos [116, 117].

En los trabajos llevados a cabo por Moesgaard et al. [114, 115], se estudia tanto la hidratación del cemento Pórtland en presencia de caliza y vidrio perteneciente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, como las prestaciones mecánicas que desarrollan los morteros elaborados a partir de dicha mezcla y comprueban que la presencia de vidrio (sustituyendo

al clinker de cemento Pórtland en un 30 % en peso) mantiene, e incluso puede llegar a mejorar, las resistencias mecánicas que desarrollan los constituyentes de la mezcla de partida por si solos. El vidrio empleado en ambos trabajos fue sintetizado en el laboratorio con una composición definida.

Cyr et al. [116, 117], por su parte, plantean la reutilización de vidrios desechados, formados mayoritariamente por silicio y calcio, como único material de partida para elaborar morteros alcalinos. En dichos trabajos evalúan el modo en que influyen distintos parámetros de síntesis tales como la temperatura de curado, el tiempo de curado y el pH de la disolución activadora, en el desarrollo mecánico resistente de los morteros preparados con vidrio. Los autores comprueban que, bajo unas condiciones experimentales óptimas ($[\text{MOH}] = 5\text{M}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$), $T^a = 40^\circ \text{C}$), los morteros obtenidos pueden llegar a alcanzar valores de resistencias mecánicas comparables a los que desarrollan los morteros preparados con ceniza volante.

Las líneas de investigación anteriormente descritas tienen en común el empleo de vidrios compuestos por silicio y calcio fundamentalmente, es decir, con composiciones similares a las de las escorias de alto horno (escorias sintéticas). Los autores W. Bumrongjaroen et al. [118] sintetizaron, recientemente, vidrios con contenidos de silicio, aluminio y calcio con composiciones cercanas, en algunos casos, a las de las cenizas volantes tipo F (bajo contenido en calcio), pero dicho estudio está enfocado a estudiar el potencial de estos vidrios (cenizas volantes sintéticas) como posible adición al cemento Pórtland de manera análoga a los trabajos realizados por Moesgaard et al [114, 115].

En base a lo anteriormente expuesto, todo indica que resultaría de enorme interés estudiar el potencial ante el proceso de activación alcalina de vidrios silicoaluminosos con composiciones similares a las de las cenizas volantes tipo F (cenizas volantes sintéticas) puesto que dicho estudio podría abrir una puerta al empleo de aluminosilicatos de origen natural como las arcillas comunes y los feldespatos (materias primas empleadas comúnmente en la elaboración de vidrios y abundantes en toda la corteza terrestre) y a día de hoy, esta posible línea de investigación no ha sido abordada.

1.4 REFERENCIAS

1. G.C. Bye. Portland Cement: Composition, production and properties. 2nd ed, London: Thomas Telford Publishing. ISBN: 0-7277-2766-4.
2. M.S.J. Gani. Cement and Concrete. 1st ed. 1997: Chapman & Hall. ISBN: 0-412-79050-5.
3. H.F.W. Taylor. Chemistry of Cements. 2nd Edition. 1967. Thomas Telford Publishing. ISBN: 0-7277-2592-0.
4. Lea's Chemistry of Cements. 4th ed. 1988. Edited by P.C. Hewlett. ISBN: 0-7506-6256-5.
5. I. Jawed, J. Skalny. Structure and performance of cements. Hydration of Portland cements. Applied science publishers, ed. P. Barnes. 1983, London.
6. J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, [G.](#) W. Scherer^c, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J.J. Thomas. Mechanism of cement hydration. Cem. Concr. Res. 41, 12 (2011) 1208-1223.
7. H.F.W. Taylor. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. J. Am. Ceram. Soc. 69, 6 (1986) 464-467.
8. H.F.W. Taylor. Nanostructure of C-S-H: Current status. Adv. Cem. Based Mater. 1 (1993) p. 38-46.
9. I.G. Richardson, A.R Brough, R. Brydson, G.W Groves, C.M. Dobson. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2285-2288.
10. I.G. Richardson, G.W. Groves. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. Cem. Concr. Res. 22 (1992) 1001-1010.
11. I.G. Richardson. The calcium silicate hydrates. Cem. Concr. Res. 38 (2008) 137-158.
12. M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR spectroscopy. Cem. Concr. Res. 34 (2004) 857-868.

13. H.M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cem. Concr. Res.* 30, 1 (2000) 101-116.
14. H.M. Jennings. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cem. Concr. Res.* 38, 3 (2008) 275-289.
15. J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34, 9 (2004) 1499-1519.
16. E. Bonaccorsi, S. Merlino. The crystal structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase. *J. Am. ceram. Soc.* 88, 3 (2005) 505-512.
17. E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1481-1488.
18. M.A. Sanjuán. Los cementos de adición en España del año 2000 al 2005. *Cemento y Hormigón*, 909 (2007) p. 4-55. ISSN: 0008 8919.
19. Memoria anual de Oficemen. Anuario 2011. www.oficemen.com
20. Activity Report 2011. Cembureau. www.cembureau.be
21. Cembureau. Activity Report 2010. www.cembureau.be
22. Guía de mejores técnicas disponibles en España de fabricación de cemento, in Monografías. (2004) Ministerio de Medio Ambiente (Secretaría general técnica, centro de publicaciones) 1-129.
23. M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, F. Puertas, A. Palomo, C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, K. van Balen, E.E. Toumbakari. Thaumassite formation due to atmospheric SO_2 -hydraulic mortar interaction. *Cem. Concr. Res.* 25 (2003) 983-990.
24. X. Gao, M. Baoguo, Y. Yang, A. Su. Sulfate attack of cement-based materials with limestone filler exposed to different environments. *J. Mater. Eng. Perform.* 17, 4 (2008) 543-549.
25. P.K. Mehta. Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete-Another look. *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) p. 401-406.
26. A. Poursaei, A. Laurent, C.M. Hansson. Corrosion of steel bars in OPC mortars exposed to NaCl, MgCl_2 and CaCl_2 : Macro and micro - cell corrosion perspective. *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 426-430.
27. W. Sun, X. Luo, C. Miao. Effect of chloride salt, freeze-thaw cycling and externally applied load on the performance of the concrete. *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1859-1864.

28. B. Johannesson, P. Utgenannt. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 175-180.
29. M. Sahmaran, T.K. Erdem, I.O. Yaman. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments. *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1771-1778.
30. Davidovits, J., Geopolymers. Inorganic polymerical new materials. *J. therm. Anal.* 37 (1991) 1633-1656
31. Y. Bao, M.W. Grutzeck, C.M. Jantzen. Preparation and properties of hydroceramics waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. *J Am Ceram Soc* 88 (2005) 3287-3302
32. Sofi M, Van Deventer JSJ, Mendis PA, Lukey GC. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Mater. Sci.* 37, 2 (2006) 251-257.
33. A. Palomo, J.I.J. de la Fuente. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cem Conc Res* 33, 2 (2003) 281-288.
34. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2003) 2259-2265.
35. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323-1329.
36. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. Geopolymer technology: The current state of art. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917-2933.
37. J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chem. Mat.* 17 (2005) 3075-3085.
38. A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mater.* 108 (2008) 41-49.
39. A. Palomo, F.P. Glasser. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 107-112.

- 40.** G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1229-1238.
- 41.** R. J. Flatt, N. Roussel, C. R. Cheeseman. Concrete: An eco material that needs to be improved. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2787-2798.
- 42.** C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 41, 7 (2011) 750-763.
- 43.** C. Shi, P.V. Krivenko, D.M. Roy. Alkali-activated cements and concretes. Taylor and Francis, 2006, London. ISBN: 0-4157-0004-3.
- 44.** C. Shi, J. Qian. High performance cementing materials from industrial slags: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* 29, 3 (2000) 195-207.
- 45.** F. Puertas. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Mater. Constr.* 45, 239 (1995) 53-64.
- 46.** A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.* 29, 8 (1999) 1313-1321.
- 47.** F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez. Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.* 30, 10 (2000) 1625-1632.
- 48.** E. Rodríguez, S. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas. Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente. *Mater. Constr.* 58, 291 (2008) 53-67.
- 49.** T. Bakharev. Durability of geopolymers materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* 35, 6 (2005) 1233-1246.
- 50.** A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro, A. Palomo. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3055-3065.
- 51.** T. Bakharev. Resistance of geopolymers materials to acid attack. *Cem. Concr. Res.* 35, 4 (2005) 658-670.
- 52.** J.M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J.A. González, A. Palomo. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1210-1217.
- 53.** A. Fernández-Jiménez, J.M. Miranda, J.A. González, A. Palomo. Steel passive state stability in activated fly ash mortars. *Mater. Constr.* 60, 300 (2010) 51-65.

- 54.** D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1583-1589.
- 55.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J.Y. Pastor, A. Marín. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 10 (2008) 3308-3314.
- 56.** A. Fernández-Jiménez, J.Y. Pastor, A. Martín, A. Palomo. High-temperature resistance in alkali activated cement. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 10 (2010) 3411-3417.
- 57.** C. Shi, A. Fernández-Jiménez. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *J. of Hazard. Mater.* 11, 137 (3) (2006) 1656-1663.
- 58.** J. Deja. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali activated slag binders. *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1971-1979.
- 59.** Tesis Doctoral, V.D. Glukovsky. Soil Silicates (in russian). 1959, Kiev, Ukraine.
- 60.** T.W. Swaddle. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coord. Chem. Rev.* 219-221 (2001) 665-686.
- 61.** A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, J.M. Serratosa. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation. *J. Phys. Chem.* 94, 2 (1990) 760-765.
- 62.** D. Khale, R. Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729-746.
- 63.** J.S.J. van Deventer, and J.L. Provis. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *J. of Hazard. Mater. A* 139 (2007) 506-509.
- 64.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Microstructure development of alkali activated fly ash cement. A descriptive model. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204-1209.
- 65.** S. Alonso, A. Palomo. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 25-30.
- 66.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microp. Mesop. Mater.* 86 (2005) 207-214.
- 67.** A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 6 (2004) 1141-1145.

- 68.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop. Mater.* 91 (1-3) (2006) 111-119.
- 69.** M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez. Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 2934-2943.
- 70.** M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1 (2002) 225-231.
- 71.** P.V. Krivenko, G.Y. Kovalchuk. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2944-2952.
- 72.** P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 292, 1 (2007) 8-20.
- 73.** P. Rovnaník. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1176-1183.
- 74.** H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part III: Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *J. of Mater. Sci.* 32 (1997) 2237-2247.
- 75.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47-58.
- 76.** A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 8 (2003) 1389-1394.
- 77.** Norma ASTM C618-12a. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolans for use in Concrete.
- 78.** H. Xu, J.S.J. van Deventer. Geopolymerisation of multiple minerals. *Miner. Eng.* 15, 12 (2002) 1131-1139.
- 79.** A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. Garcia, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, I. d. T. Cerámica, 2ª Ed (2002). ISBN: 84-923176-6-3.

- 80.** J. W. Rue, W.R. Ott. Scanning electron microscopic interpretation of the thermal analysis of kaolinite. *J. Therm. Anal.* 6 (1974) 513-519.
- 81.** H. Xu, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 216, 1-3 (2003) 27-44.
- 82.** H. Xu, J.S.J. Van Deventer. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59, 3 (2000) 247-266.
- 83.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Mater. Constr.* 56, 281 (2006) 51-65.
- 84.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1984-1992.
- 85.** M. Park, C.L. Choi, W.T. Lim, M.C. Kim, J. Choi, N.H. Heo. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials II: Characterization of zeolitic materials. *Microp. Mesop. Mater.* 37 2-7 (2000) 91-98.
- 86.** P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 832-839.
- 87.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali activation of fly ash. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. *Microp. Mesop. Mater.* 106 (2007) 180-191.
- 88.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. *Microp. Mesop. Mater.* 109 (2008) 525-534.
- 89.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 671-679.
- 90.** R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471-1477.
- 91.** M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84, (2005) 2048-2054.

- 92.** S. Alonso, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mat. Lett.* 47 (2001) 55-62.
- 93.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* 89 (2010) 3185-3192.
- 94.** G. Kovalchuck, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. *Fuel* 86 (2007) 315-322.
- 95.** I. Odler, M. Rößler. Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes. II. Effect of pore structure and degree of hydration. *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) p. 401-410.
- 96.** Rößler, M. and I. Odler. Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes. I. Effect of porosity. *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 320-330.
- 97.** C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. *Cem. Concr. Res.* 42, 9 (2012) 1242-1251.
- 98.** V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inor. Mater.* 2 (2000) 309-317.
- 99.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036.
- 100.** P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951-3961.
- 101.** P.S. Singh, , et al., Geopolymer formation at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *Mater. Sci. Eng. A.* 396 (2005) 392-402.
- 102.** G. Engelhardt, D. Michel. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley and Sons, 1987. ISBN: 0 471 91597 1
- 103.** K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 2002, Kidlington, Oxford: Elsevier Science.

- 104.** E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi. High resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730-1735.
- 105.** M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518-1522.
- 106.** E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer. Structural studies of silicates by solid-state high resolution ^{29}Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889-4893.
- 107.** P. Duxson. PhD Thesis. The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. University of Melbourne (2006).
- 108.** W.K.W.Lee, J.S.J. van Deventer. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir*, 19 (2003) 8726-8734.
- 109.** A. Buchwald, M. Hohmann, Ch. Kaps. The suitability of different clay resources in respect to form geopolymeric binders. International Conference on Alkali Activated Materials. Research. Production and Utilization. Proceedings. Praga (2007) 137-148. ISBN 978-80-86742-19-9
- 110.** A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 300-304.
- 111.** A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Ceramic industry materials as potential alkaline binders. International Conference on Alkali Activated Materials. Research. Production and Utilization. Proceedings. Praga (2007) 217-236. ISBN 978-80-86742-19-9.
- 112.** W.H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841-3851.
- 113.** J.M. Fernández-Navarro. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Tercera edición. ISBN: 84-00-08158-7.
- 114.** M. Moesgaard, D. Herfort, M. Steenberg, L. F. Kirkegaard, Y. Yue. Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone. *Cem. Concr. Res.* 41, 3 (2011) 359-364.

- 115.** M. Moesgaard, S. L. Poulsen, D. Herfort, M. Steenberg, L. F. Kirkegaard, J. Skibsted, Y. Yue. Hydration of Blended Portland Cements Containing Calcium-Aluminosilicate Glass Powder and Limestone. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 1 (2012) 403-409.
- 116.** R. Idir, M. Cyr, T. Poinot, N. Khelil. Properties of geopolymer mortars made of glass cullet. XIII Edition of the International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid (2011).
- 117.** M. Cyr, R. Idir, T. Poinot. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *J. Mat. Sci.* 47, 6 (2012) 2782-2797.
- 118.** W. Bumrongjaroen, I. Muller, R. Livingston, J. Schweitzer, T. Spillane, J. Zickefoose, H.W. Becker, C. Rolfs. Investigation of Synthetic Fly Ash Glass Reactivity Using Nuclear Resonance Reaction Analysis and Wet Chemistry. XIII Edition of the International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid (2011).

CAPÍTULO 2:

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

En base al contexto planteado en la Introducción de esta memoria de tesis, el **objetivo general** de este proyecto de investigación es desarrollar conglomerantes de bajo impacto ambiental alternativos al cemento Pórtland, mediante el empleo masivo de aluminosilicatos de origen natural (arcillas comunes y feldespatos) y aplicando los procesos de activación alcalina.

Para alcanzar el objetivo general planteado, la investigación llevada a cabo se realizó en tres etapas consecutivas. Cada una de las etapas experimentales planteadas cuenta con sus propios objetivos fundamentales, tal y como se detalla a continuación:

ETAPA I: Valorar la reactividad potencial de arcillas comunes y feldespatos en medio alcalino como una función del tratamiento término al cual serán sometidos dichos materiales: Deshidroxilación a 750 ° C (para el caso de las arcillas) y sinterización a 1250 ° C (para el caso de las arcillas y feldespatos). *Este objetivo fundamental se corresponde con la investigación realizada en el Capítulo 4 de esta memoria.*

ETAPA II: Optimizar la preparación de cementos alcalinos mediante un diseño de mezclas basado en parámetros composicionales y en la naturaleza de las fases reactivas. *Este objetivo se corresponde con la investigación realizada en el Capítulo 5 de esta memoria.*

ETAPA III: Sintetizar vidrios silicoaluminosos capaces de fraguar y endurecer de manera análoga a los sistemas cementantes tradicionales (cemento Pórtland) tras un proceso de activación alcalina. *Este objetivo se corresponde con la investigación realizada en el Capítulo 6 de esta memoria.*

2. OBJETIVOS

CAPÍTULO 3:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES DE PARTIDA.....	57
3.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	59
3.2.1 Caracterización física: granulometría LASER y BET.....	59
3.2.2 Comportamiento frente a la temperatura: DSC-TG.....	60
3.2.3 Composición elemental de los materiales de partida: XRF.....	61
3.2.4 Caracterización mineralógica: XRD.....	62
3.2.5 Caracterización microestructural: FTIR.....	63
3.2.6 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	64
3.2.7 Análisis elemental de muestras líquidas: ICP-AES.....	67
3.2.8 Análisis morfológico: técnicas microscópicas.....	69
3.3 ATAQUES QUÍMICOS SELECTIVOS.....	71
3.3.1 Fase potencialmente reactiva.....	71
3.3.1.1 Ataque químico selectivo en medio ácido.....	72
3.3.1.2 Ataque químico selectivo en medio básico.....	73
3.3.2 Rendimiento del proceso de activación alcalina.....	74
3.4 SÍNTESIS DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS.....	76
3.5 ELABORACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS.....	79
3.5.1 Activador alcalino.....	79
3.5.2 Ratio disolución alcalina/conglomerante.....	80
3.5.3 Preparación de las pastas y condiciones de curado.....	81
3.5.4 Ensayos mecánicos.....	81
3.6 REFERENCIAS.....	83

3.1 MATERIALES DE PARTIDA

Para llevar a cabo la presente tesis doctoral se emplearon aluminosilicatos de distinta naturaleza como conglomerantes de partida en el proceso de activación alcalina: Aluminosilicatos de origen natural tratados térmicamente a distintas temperaturas, una ceniza volante y vidrios silicoaluminosos obtenidos a partir de mezclas de aluminosilicatos naturales y fundentes.

La presente investigación se desarrolla a partir de una serie de aluminosilicatos naturales de origen español: tres arcillas comunes y un feldespato potásico. A modo de referencia, se trabajó paralelamente con una ceniza volante. Todos estos materiales fueron minuciosamente caracterizados (Capítulo 4A) y posteriormente, se evaluó su posible empleo como fuentes de sílice y alúmina en el proceso de activación alcalina tanto de manera individual (Capítulo 4B), como formando parte de mezclas con ceniza volante (Capítulo 5). A partir de algunos de los aluminosilicatos de origen natural empleados se obtuvieron materiales vítreos cuyas características y potencial como materiales de partida en el proceso de activación alcalina se describen en el Capítulo 6 de esta memoria.

A continuación, se detallan la procedencia y proveedores de cada uno de estos materiales.

- ***Ceniza volante (FA):*** Ceniza volante procedente de la central termoeléctrica de Aboño (Asturias) suministrada por Cementos Tudela Veguin.
- ***Arcilla blanca (WC):*** Esta arcilla fue suministrada por la empresa Euroarce (filial del grupo Samca) y es originaria de la provincia de Teruel. Fue suministrada ya molida.
- ***Arcilla tipo Ball Clay (BC):*** Arcilla molida de color gris suministrada por Euroarce y procedente de Ariño (Teruel).

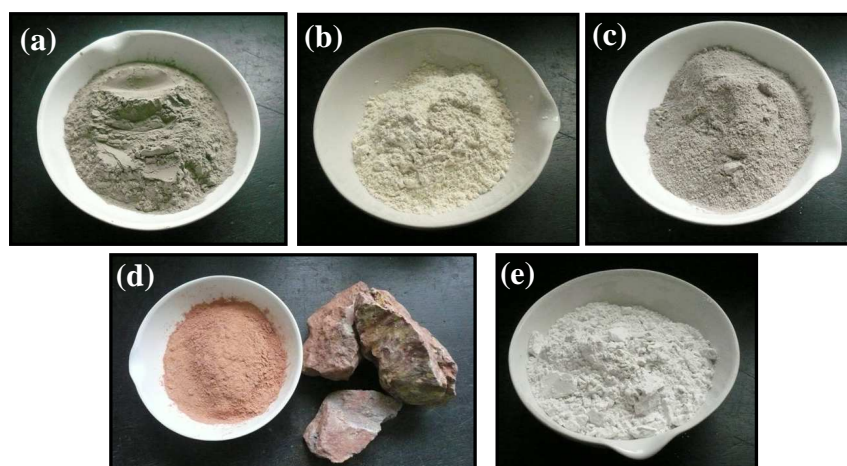


Fig. 3.1.1 Materias primas empleadas como fuentes de silicio y aluminio. (a) Ceniza volante, (b) Arcilla blanca WC, (c) Arcilla BC, (d) Arcilla roja RC y (e) Feldespatos potásico

- **Arcilla roja (RC):** Arcilla de color rojo intenso originaria de Teruel. Fue suministrada en forma de rocas por la empresa Arcimusa.
- **Feldespatos potásicos (KF):** Feldespatos molidos procedentes de Segovia y suministrados por Feldespatos Río Pirón (grupo Samca)

Todos los aluminosilicatos empleados fueron sometidos a un proceso de secado previo con el fin de eliminar la posible humedad presente en los mismos. La arcilla roja RC fue suministrada en forma de rocas de tamaño considerable (Fig. 3.1.1 d), por lo que tuvo que ser sometida a un proceso de molienda previo.

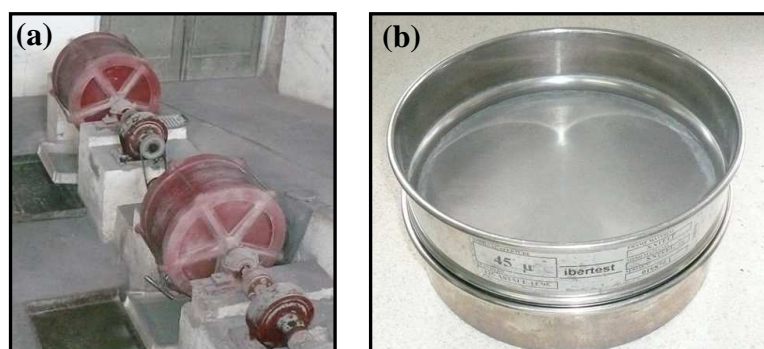


Fig. 3.1.2 (a) Molino de bolas de acero empleado para moler la arcilla roja BG y (b) tamiz de 45 micras con el que se siguió la evolución del procedimiento de molienda.IETCC.

Para ello, se empleó un molino de bolas de acero (ver Fig. 3.1.2 a). El proceso de molienda al que fue sometido esta arcilla se dio por concluido cuando aproximadamente el 80 % del material pasó por un tamiz de 45 micras (ver Fig. 3.1.2 b).

3.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

El *protocolo de trabajo* seguido para caracterizar los materiales silicoaluminosos de partida fue el siguiente (En los capítulos posteriores, los resultados no se presentan siguiendo, necesariamente, este orden).

3.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA: GRANULOMETRÍA LASER Y BET

El tamaño de partícula de los materiales de partida juega un papel relevante en lo que a reactividad se refiere [1-3], por este motivo, se llevó a cabo un estudio granulométrico de los materiales empleados mediante granulometría LASER, técnica empleada frecuentemente en el estudio de la distribución granulométrica de suelos, aluminosilicatos y materiales de construcción [4-8]. Para ello se utilizó un difractorómetro *SYMPATEC* (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja) con un rango de medida comprendido entre 0.90-175 micras (ver Fig. 3.2.1).



Fig. 3.2.1 Difractorómetro Sympatec (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja).

Esta técnica consiste en hacer incidir un rayo LASER monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo portador de la muestra. En este proceso se produce una difracción de la luz que, a través de un sistema óptico, origina en el detector una figura de difracción (una serie de anillos concéntricos). La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el rayo láser y su forma depende de los diferentes tamaños de partículas existentes. Como dispersante se empleó agua destilada en todos los casos para eliminar las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas existentes entre las partículas.

La superficie específica de los aluminosilicatos naturales (antes y después de los distintos tratamientos térmicos) y de la ceniza volante empleada se determinó mediante el método BET (adsorción de nitrógeno). La superficie específica es una propiedad de los sólidos expresada como la relación entre el área superficie total y la masa del sólido y su valor depende del tamaño de partícula y de la morfología de las mismas. En general, la superficie específica aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula y disminuye la isotropía de la misma.

3.2.2 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA TEMPERATURA: DSC-TG

Las arcillas y el feldespato potásico fueron estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG) con el fin de estudiar las posibles transformaciones físico-químicas que experimentan estos materiales como consecuencia de la temperatura.

Mediante DSC se miden las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una referencia y la sustancia a investigar en función de la temperatura y cuando ambas son sometidas a un calentamiento a velocidad, generalmente, constante. Cuando la muestra investigada experimenta una transformación física o química, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra para mantener tanto la muestra como la referencia a la misma temperatura. Mediante la determinación de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia, los equipos DSC son capaces de registrar la cantidad de calor absorbido o emitido durante dichas transformaciones.

Mediante análisis termogravimétrico (TG) se determinó la pérdida de peso que experimentan los materiales investigados en función de la temperatura (análisis termogravimétrico dinámico) bajo atmósfera controlada. Las curvas que representan la variación de la masa en función de la temperatura proporcionan información en torno a la estabilidad térmica del material analizado.

Para el caso concreto de las arcillas, esta técnica permite elucidar la temperatura a la que tienen lugar los procesos de deshidroxilación o si se produce la cristalización de nuevas fases [9, 10].

Para llevar a cabo el estudio térmico de los materiales investigados se empleó un equipo *DSC-SETARAM LABSYS (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja)*. Las curvas fueron registradas hasta alcanzar una temperatura de 1350 °C en corriente de aire y la velocidad de calentamiento fue, en todos los casos, de 30 °/minuto.

3.2.3 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LOS MATERIALES DE PARTIDA: XRF

La composición química elemental de todos los materiales de partida y de los vidrios sintetizados a partir de los mismos, se determinó con la técnica instrumental de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Esta técnica se fundamenta en el hecho de que, cuando un haz de rayos X de gran energía choca con átomos de número atómico inferior que el del material que ha originado la radiación incidente, se produce la expulsión de electrones internos en los átomos que han absorbido radiación. Al caer electrones externos en los huecos dejados por los electrones internos expulsados se produce fluorescencia de rayos X con una longitud de onda mayor que la radiación incidente y que es característica de los átomos que la producen. El análisis de la radiación de fluorescencia permite, por lo tanto, identificar el átomo que la origina. Si además se mide la intensidad de dicha radiación se puede, mediante una curva de calibrado adecuada, llevar a cabo un análisis cuantitativo de la muestra problema [11].

Para llevar a cabo el estudio de los materiales investigados mediante XRF se empleó un espectrómetro *PHILIPS PW-1004 X-RAY (Museo de Ciencias Naturales, CSIC)*, con un

tubo generador de rayos X de Sc-Mo. Antes de analizar los materiales de partida mediante XRF, se cuantificó la pérdida de peso que experimentan los mismos como consecuencia de ser sometidos a una temperatura de 1000 ° C durante una hora y utilizando crisoles de platino.

3.2.4 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: XRD

Conocida la composición química de los materiales de partida, se estudió su composición mineralógica mediante difracción de rayos X (XRD). Si la técnica de XRF proporciona información sobre el tipo de elementos químicos y la abundancia de los mismos en un material dado, la técnica de XRD nos permite estudiar bajo la forma de qué fases cristalinas se encuentran dichos elementos.

El método de difracción de rayos X se basa en que los átomos, moléculas o iones de un cristal se disponen de manera regular en el espacio de manera que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X por lo que los cristales pueden producir fenómenos de difracción. Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada este en concordancia de fase y por lo tanto, de lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. Este requisito viene definido por la ley de Bragg (ver Ecuación 3.1) [11].

Ecuación 3.1
$$2d \times \sin \theta = n\lambda$$

Donde d es la distancia interplanar, n es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Puesto que cada sustancia cristalina posee un único patrón de difracción, el empleo de esta técnica permite llevar a cabo un estudio preciso sobre las diferentes fases cristalinas presentes en los materiales investigados. Los difractogramas en cuestión se obtuvieron con un difractómetro *D8 ADVANCE* (*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja*), fabricado por *BRUKER-AXS* (ver Fig. 3.2.2). El registro se realizó empleando

radiación Cu-K $_{\alpha 1}$, $_{\alpha 2}$ en el intervalo comprendido entre los valores de 2θ de [5 - 60°], step/size: 0.019736 °, Time/step: 0.5 s.



Fig. 3.2.2 *Difractómetro D8 Advance (Bruker-AXS). (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja).*

3.2.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: FTIR

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0,7 y 1000 μm . La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, a la presencia de fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. Esto posibilita la identificación de especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas proporciona información en torno a la concentración de la especie que genera dicha señal en la muestra [11].

Para la obtención de los espectros de absorción de energía infrarroja se utilizaron dos espectrómetros distintos; un espectrofotómetro *Thermo Scientific, modelo NICOLET 600 FT-IR* (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja), y *NICOLET 6700* (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja). Las muestras sólidas se

prepararon por el método del comprimido de KBr y el registro se realizó entre 4000 y 400 cm^{-1} (infrarrojo intermedio).

3.2.6 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL: MAS NMR

Tanto los materiales de partida como los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos fueron investigados mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear con ángulo de giro mágico MAS-NMR. Más concretamente, se abordó el estudio de los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al .

La aplicación química de la resonancia magnética nuclear fue descubierta a principio de los años 50, al observarse que la frecuencia de resonancia de un núcleo depende fuertemente de su entorno químico. Desde entonces, dicha técnica ha experimentado un desarrollo espectacular, especialmente desde que R.R. Ernst desarrolló la espectroscopía de NMR de pulsos y transformada de Fourier (FT-NMR) [11, 12].

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se basa en que algunos núcleos atómicos, cuando son sometidos a un campo magnético externo, absorben radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia y puesto que la frecuencia exacta a la que tiene lugar esta absorción depende del entorno del núcleo atómico observado, esta técnica posibilita la elucidación de la estructura molecular del material analizado [11, 12].

El estudio de muestras sólidas mediante NMR requiere el empleo de la técnica MAS (rotación en el ángulo mágico), que consiste en hacer girar la muestra con un ángulo de $54^{\circ} 44'$ con respecto al campo magnético externo, lo que permite aumentar la resolución de los espectros generados por muestras sólidas [11, 12].

Algunos de los componentes más relevantes de los espectrómetros de NMR son el imán, un sistema de transmisión/recepción de radiofrecuencia y la sonda. La función del imán es generar un campo magnético estable, que puede ser de intensidad variable, definiendo la frecuencia de resonancia de cada núcleo.

Las sondas son circuitos eléctricos LCR provistos de bobinas responsables de emitir y recibir las radiofrecuencias. Dentro de la sonda se coloca la muestra (previamente compactada en el rotor adecuado) y la sonda junto con la muestra se sitúa en el interior del imán [11,12].

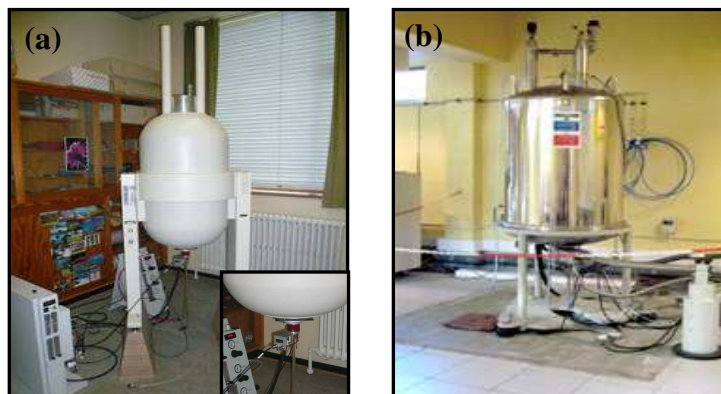


Fig. 3.2.3 Espectrómetros (a) INOVA-300 (Universidad de Århus, Dinamarca) y (b) Bruker MSL 400 (Instituto de Materiales de Madrid, CSIC)

Para registrar los espectros ^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR se emplearon distintos equipos:

❖ ^{29}Si MAS NMR:

- Espectrómetro INOVA-300

Con este espectrómetro (Universidad de Århus, Dinamarca, ver Fig. 3.2.3 a) se registraron los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a la arcilla blanca WC, la arcilla WC deshidroxilada a una temperatura de 750°C durante cinco horas, la ceniza volante tipo F, el feldespató potásico, los cementos alcalinos obtenidos a partir de la ceniza volante y la arcilla WC deshidroxilada (Capítulo 4) y los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las mezclas M1 y M2 y a todos los cementos alcalinos obtenidos a partir de las mismas (Capítulo 5). Las muestras estudiadas se compactaron en rotores de zirconia (PSZ) de 7 mm de diámetro y el registro de los espectros se llevó a cabo con una la velocidad de spin (velocidad a la cual se hace girar el rotor que contiene la muestra problema) de 7KHz, un

tiempo de relajación de 30 segundos y una frecuencia de resonancia de 79.49 MHz. El tiempo aproximado de registro fue de 20 horas.

- Espectrómetro *VARIAN UNITY PLUS 200 MHz*

Los vidrios sintetizados en el Capítulo 6 de esta memoria de tesis fueron estudiados con un espectrómetro de 200MHz (*Universidad de Århus, Dinamarca*) usando una velocidad de spin de 10KHz, un tiempo de relajación de 30 segundos y frecuencia de resonancia de 79.49 MHz. El tiempo aproximado de registro fue de 20 horas y se emplearon rotores de zirconia (PSZ) de 7 mm. de diámetro.

- Espectrómetro *BRUKER ADVANCE 400*

Aquellos vidrios que inicialmente presentaban unas características más interesantes fueron registrados posteriormente en un espectrómetro *Bruker Advance 400* (*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC*, ver Fig. 3.2.3 b). En este caso, se emplearon rotores de zircona de 4 mm. de diámetro, un tiempo de relajación de 10 segundos y una velocidad de rotación de la muestra de 10 KHz. El tiempo aproximado de registro fue de 6 horas. Con este mismo espectrómetro se registraron los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las arcillas BC y RC (antes y después de los correspondientes tratamientos térmicos), a la mezcla silicoaluminosa M3 y a los cementos alcalinos obtenidos a partir de las mismas.

❖ ^{27}Al MAS NMR:

- Espectrómetro *Varian Unity INOVA-400*

El estudio del núcleo ^{27}Al de los aluminosilicatos de partida (antes y después del tratamiento térmico) y los cementos obtenidos a partir de los mismos, se llevó a cabo con un espectrómetro *Varian Unity INOVA-400* (*Universidad de Århus, Dinamarca*) con una frecuencia de resonancia de 104.2 MHz. Las muestras se compactaron en rotores de 5 mm de diámetro y se registraron empleando una velocidad de spin de 12 KHz, pulso de 0,5- μs

(para $\gamma B_1/2\pi \approx 60$ kHz) y un tiempo de relajación de 2 segundos. La adquisición de los espectros ^{27}Al MAS NMR se llevó a cabo con desacoplamiento de protones ($\gamma B_2/2\pi \approx 50$ kHz). El tiempo aproximado de registro fue de dos horas.

- Espectrómetro *Varian Direct VNMRs-600*

Los espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los vidrios sintetizados en el Capítulo 6 de esta memoria de tesis se registraron en un espectrómetro *Varian Direct VNMRs-600* (*Universidad de Århus, Dinamarca*) usando una sonda para rotores (PSZ) de 4 milímetros, una velocidad de spin de 13KHz y un tiempo de relajación de 2 segundos. El tiempo aproximado de registro fue de dos horas.

- Espectrómetro *BRUKER ADVANCE 400*

Al igual que para el caso del silicio, aquellos vidrios que presentaban unas características más interesantes fueron registrados con un espectrómetro Bruker Advance-400 (Instituto de Ciencias de Materiales, CSIC, Madrid). Estos espectros se registraron con un tiempo de relajación de 5 segundos y una velocidad de spin de 10KHz en rotores de 4 mm.

En todos los casos, los desplazamientos químicos de los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al se expresan en ppm, tomando como referencia externa una muestra de tetrametilsilano (TMS) para el caso del núcleo ^{29}Si y una disolución acuosa 1.0 M de AlCl_3 para el caso del núcleo ^{27}Al .

3.2.7 ANÁLISIS ELEMENTAL DE MUESTRAS LÍQUIDAS: ICP-AES

La espectroscopía de emisión atómica (AES) estudia la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que posibilita su identificación. Por otro lado, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda es proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra. De esta manera, el empleo de la técnica espectroscópica de emisión atómica posibilita el estudio tanto cualitativo (tipo de elementos presentes) como cuantitativo (cantidad de cada uno de los elementos presentes) en una muestra problema [11].

La determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en una muestra solo será posible si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para ser transportados a la llama o plasma donde se romperán los enlaces dando lugar a átomos libres. El plasma es un gas altamente ionizado, aunque globalmente neutro, que emite radiación. Es capaz de conducir la electricidad y susceptible a campos magnéticos. La ionización del gas que forma el plasma (generalmente argón) es un proceso endotérmico que requiere un aporte de energía continuo para lo que se suele acoplar energía de radiofrecuencia mediante una bobina de inducción, generando así un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) altamente energético que emite energía radiante y térmica y que es capaz de generar iones simples a partir de los elementos que constituyen una muestra. Entre las múltiples aplicaciones de esta técnica se encuentra el análisis de suelos [13-15].



Fig. 3.2.4 Espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja)

La técnica ICP-AES fue empleada para llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de una serie de lixiviados obtenidos tras someter, tanto a los materiales de partida como a los cementos obtenidos a partir de los mismos, a distintos ataques químicos selectivos tal y como se explicará en el siguiente epígrafe. Dicho estudio se realizó con un espectrómetro de emisión *Varian 725-ES ICP Optical* (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja). El registro de datos se realizó con un flujo de plasma de 15.00 L/min., Flujo nebulizador: 0.85 L/min. y un tiempo de lectura de 5 segundos (ver Fig. 3.2.4).

Los resultados obtenidos mediante ICP-AES vienen expresados en ppm y se corresponden con la media de tres medidas.

3.2.8 ANÁLISIS MORFOLÓGICO: TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

En esta tesis doctoral se emplearon dos técnicas microscópicas: La microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. La microscopía electrónica permite obtener información local de la muestra, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media del espécimen investigado.

La *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*, acoplada con un espectrómetro de Energía dispersiva de rayos X (EDX), posibilita, no solo la visualización de la morfología característica de los materiales estudiados, sino también, el estudio directo de la composición de los mismos. La información que se obtiene es función de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía (20 – 1500 Kv) con el material objeto de estudio. Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra se producen una serie de transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior dando lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico lo que posibilita el análisis elemental del material [11]. Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, uno de los más interesantes es la emisión de electrones secundarios. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones secundarios, dada su baja energía, pueden volver a ser absorbidos por átomos adyacentes de manera que solo pueden escapar del espécimen los electrones secundarios generados en la superficie. Por este motivo, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características superficiales de la muestra.

Este estudio se llevó a cabo con un microscopio *JEOL 5400* (ver Fig. 3.2.4 a) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X de la marca *OXFORD LINK-ISIS*.

EDX (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja). Las muestras fueron secadas a vacío y metalizadas con carbón (ver Fig. 3.2.4 a).

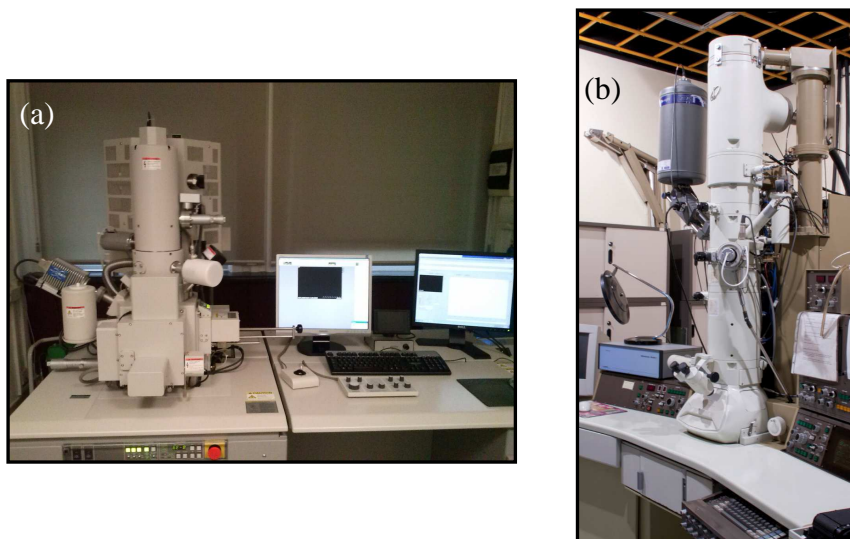


Fig. 3.2.4 (a) Microscopio electrónico de barrido JEOL 5400 (*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja*) y (b) microscopio electrónico de transmisión (*Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid*).

En un *microscopio electrónico de transmisión*, la muestra es iluminada por un haz de electrones. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en los que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo del microscopio electrónico de transmisión, situada debajo y alrededor de la muestra, focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. La primera imagen intermedia es luego aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente [11].

Mediante esta técnica se estudiaron una serie de vidrios sintetizados en el laboratorio y los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos. Para ello se empleó un microscopio electrónico de transmisión *JEOL 2000FX del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid* (ver Fig. 3.2.4 b), con un voltaje de aceleración de 200 kV, un cañón de electrones termoiónico de LaB₆ y una resolución entre puntos de 0.31 nm.

3.3 ATAQUES QUÍMICOS SELECTIVOS

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se realizaron, de forma sistemática, dos ataques químicos selectivos con el fin de evaluar la reactividad de los distintos materiales empleados como conglomerantes en el proceso de activación alcalina y otro, con el fin de determinar el porcentaje de productos de reacción generados durante dicho proceso. Los ataques químicos enfocados hacia la cuantificación del porcentaje de fase potencialmente reactiva se llevan a cabo sobre los aluminosilicatos de partida y el ataque químico enfocado hacia la determinación del porcentaje de productos de reacción, sobre los cementos alcalinos.

3.3.1 FASE POTENCIALMENTE REACTIVA

La cuantificación del porcentaje de fase potencialmente reactiva presente en los materiales de partida se lleva a cabo mediante el método planteado por Arjunan, Silbee y Roy en la XI edición del Congreso Internacional de la Química del Cemento para la disolución selectiva y posterior cuantificación, del contenido de fase vítrea presente en las cenizas volantes tipo F [16]. El objetivo planteado por los autores anteriormente mencionados, nada tiene que ver con el proceso de activación alcalina puesto que dicho ataque selectivo transcurre en medio ácido (HF 1 % en volumen) y los procesos de activación alcalina transcurren en medios fuertemente alcalinos. No obstante, el procedimiento que desarrollaron, se ha convertido en un método muy útil a la hora de evaluar el potencial reactivo de las cenizas volantes tipo F puesto que la cantidad de fase vítrea (fase reactiva ante el proceso de activación alcalina) condiciona, de manera significativa, la reactividad de este material [1]. Si bien esta metodología ha resultado ser una herramienta eficaz para la evaluación del potencial reactivo de las cenizas volantes tipo F, su posible aplicabilidad en la evaluación del potencial reactivo de otros aluminosilicatos de distinta naturaleza, tales como las arcillas comunes o los feldespatos, no ha sido abordada hasta el momento. En el Capítulo 4A de esta memoria de tesis se evaluará la viabilidad de dicha metodología en la

cuantificación del porcentaje de fase potencialmente reactiva presente en todos los materiales empleados (arcillas comunes térmicamente tratadas, feldespato potásico, ceniza volante y vidrios silicoaluminosos). Para ello, se desarrollará una metodología similar a la anteriormente descrita pero recreando las condiciones experimentales que rigen los procesos de activación alcalina de aluminosilicatos (medio alcalino). La comparación de los resultados obtenidos en medio ácido y básico permitirá juzgar si el ataque químico en medio ácido, realmente refleja el comportamiento de los aluminosilicatos investigados ante el proceso de activación alcalina, en lo que a reactividad se refiere.

Otra nueva aportación a la metodología descrita por Arjunan et al. [16], reside en el empleo de la técnica ICP-AES con el objetivo de cuantificar la cantidad de sílice y alumina solubilizada tras dichos ataques selectivos o lo que es lo mismo, la cantidad de sílice y alumina reactiva presente en los materiales investigados. Con los resultados obtenidos mediante ICP-AES se cuantificó el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los mismos. Tal y como se comprobará a lo largo de esta investigación, este factor es determinante y hasta el momento, no se había planteado metodología alguna que posibilitase su cuantificación.

3.3.1.1 Ataque químico selectivo en medio ácido

El procedimiento experimental del ataque químico selectivo en medio ácido consiste en someter un gramo de material de partida a la acción de 100 mililitros de ácido fluorhídrico al 1 % en volumen y agitarlo, de manera continuada, durante cinco horas a temperatura ambiente (ver Fig. 3.3.1 a). Arjunan et al., comprobaron que dicha disolución disolvía selectivamente la fase vítrea presente en la ceniza volante (fase reactiva ante el proceso de activación alcalina) dejando prácticamente inalteradas, las fases cristalinas presentes en la misma. En el lixiviado resultante tras el ataque químico se determinó la cantidad de silicio y aluminio disuelto mediante ICP con el equipo y condiciones de medida descritas anteriormente. Conocida la cantidad de silicio y aluminio solubilizado (*reactivo*), se calculó el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ *reactivo* de cada uno de los aluminosilicatos estudiados (ver Fig. 3.3.1 b).

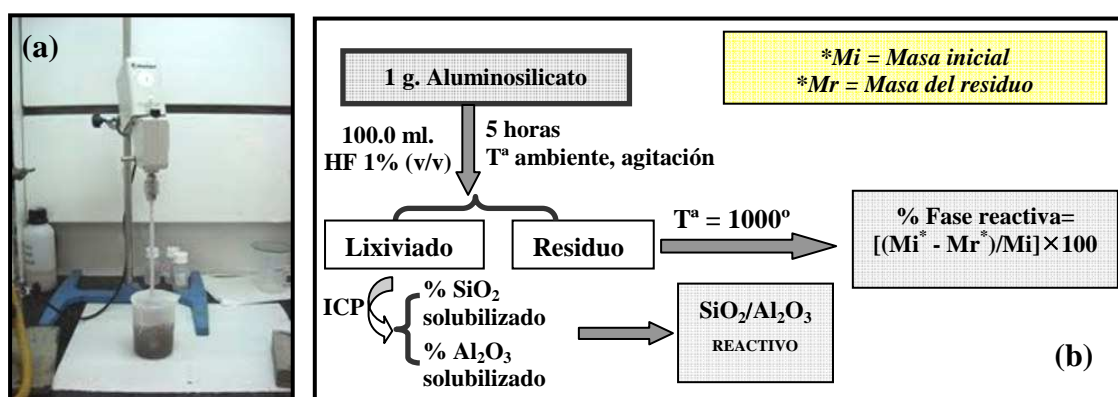


Fig. 3.3.1 (a) Cuantificación del contenido de fase potencialmente reactiva en aluminosilicatos de origen natural e industrial mediante ataque selectivo en medio ácido y (b) esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el porcentaje en peso de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos de partida.

Concluido el ataque químico, se separan el sólido y el líquido resultante mediante filtración y se lava el residuo sólido resultante con agua destilada hasta pH neutro. Para llevar a cabo la filtración se empleo papel de filtro *ALBET*[®] con un diámetro de poro comprendido entre [3 - 5] μm y residuo de cenizas tras la calcinación inferior al 0.007 %. Una vez seco, se calcina a una temperatura de 1000 ° C durante una hora en un crisol de platino, previamente pesado, con el fin de aislar el residuo del papel de filtro. Conocida la masa inicial del aluminosilicato en cuestión y la masa del residuo generado tras el ataque químico, se puede calcular la cantidad de material que se ha solubilizado en HF (ver Ecuación 3.2 y Fig. 3.3.1 b), lo que nos da una idea del porcentaje de fase reactiva presente en la misma.

Ecuación 3.2 $\% \text{ Fase reactiva} = [(M_{\text{masa inicial}} - M_{\text{masa del residuo}}) / M_{\text{masa inicial}}] \times 100$

3.3.1.2 Ataque químico selectivo en medio básico

El protocolo de trabajo seguido para cuantificar el porcentaje de fase potencialmente reactiva en medio básico fue muy similar al seguido en medio ácido, con la salvedad de que, en este caso, se recrearon las condiciones que generalmente rigen el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos [17-19] (ver Fig. 3.3.2 a y b).

Para ello, un gramo de cada uno de los aluminosilicatos estudiados fue sometido a la acción de 100 mililitros de una disolución de hidróxido sódico 8M durante 5 horas y agitación permanente. En este caso, el ensayo se realizó a una temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ y que más adelante, se establecerán para proceder con la activación alcalina de los materiales estudiados (ver Fig. 3.3.2 a). Concluidas las cinco horas, el procedimiento seguido fue exactamente igual que el anteriormente descrito para el ataque químico en medio ácido (ver Fig. 3.3.2 b). Los resultados obtenidos tras esta investigación, fueron presentados en la XIII edición del Congreso Internacional de la Química del Cemento [20].

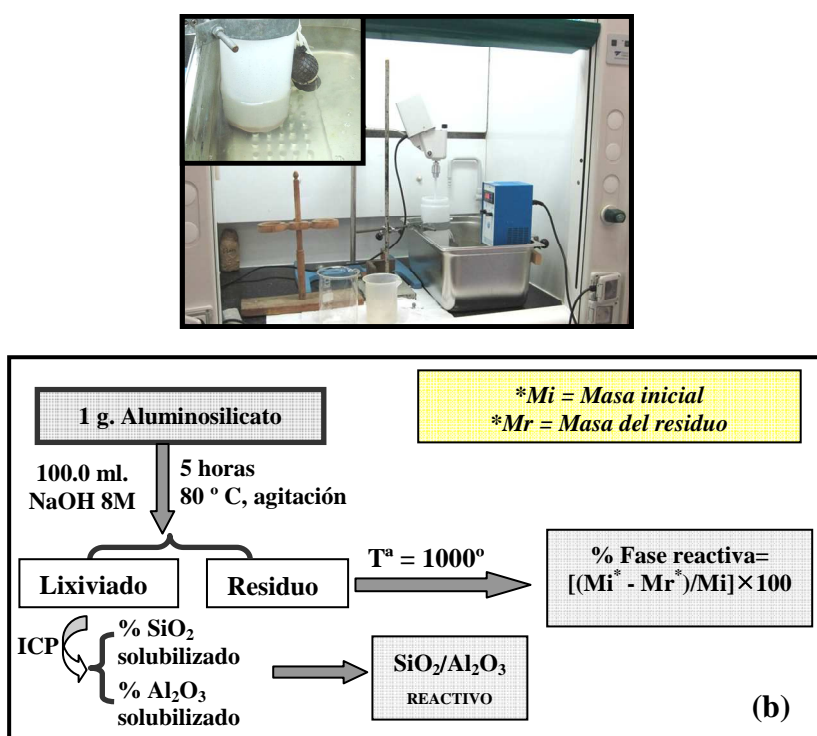


Fig. 3.3.2 (a) Cuantificación del contenido de fase potencialmente reactiva en aluminosilicatos de origen natural e industrial mediante ataque selectivo en medio básico y (b) esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el porcentaje en peso de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos de partida.

3.3.2 RENDIMIENTO DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN ALCALINA

El rendimiento del proceso de activación alcalina puede evaluarse mediante la cuantificación de la cantidad de productos de reacción generados tras dicho proceso, para un tiempo de curado determinado. La mayor o menor cantidad de productos de reacción obtenidos (principalmente gel N-A-S-H) depende enormemente de las condiciones de

procesado y de la reactividad inherente del material de partida, es decir, de que la cinética de la reacción se vea más o menos favorecida.

La mayor o menor cantidad de productos de reacción generados determina en buena medida las resistencias mecánicas que desarrollan estos cementos de manera que, una mayor cantidad de gel se traduce, generalmente, en una mayor resistencia mecánica [1, 19,21, 22]. Aun así, tal y como se comentó en la Introducción de esta memoria de tesis y tal y como se pondrá de manifiesto a lo largo de la misma, las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos están influenciadas por otros múltiples factores.

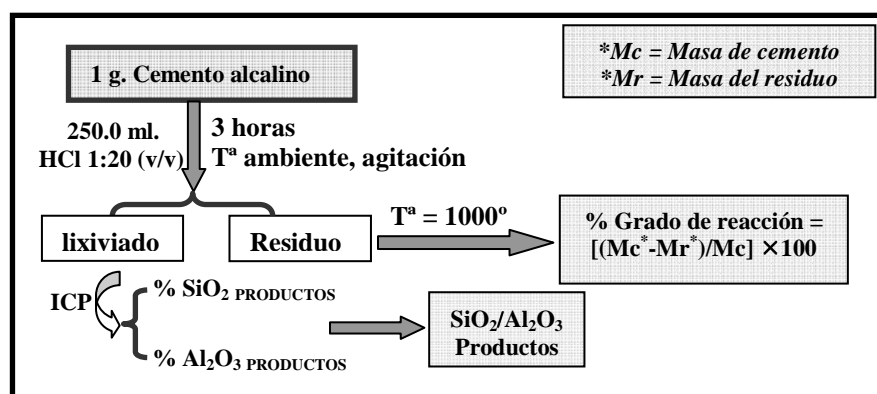


Fig. 4B.2.1 Esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos producidos y el ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina.

La cuantificación del porcentaje de productos de reacción puede llevarse a cabo siguiendo el mecanismo planteado por Fernández-Jiménez et al., en 2006 [23] y que se basa en que al someter un gramo del cemento alcalino estudiado, previamente molido (diámetro de partícula < 65 micras), a la acción de 250 ml. de una disolución de HCl 1:20 (en volumen) durante tres horas y agitación automática permanente, se disuelven únicamente los productos de reacción y el material de partida que no ha reaccionado permanece inalterado.

Concluido el ataque, se separa la fase sólida de la líquida mediante filtración y el residuo resultante se lava con agua destilada hasta pH neutro. El residuo junto con el papel de filtro, se introduce en un crisol de platino previamente pesado y se calcinan en el horno a una temperatura de 1000 ° C durante una hora. De esta manera, se puede cuantificar la

cantidad de material que no se ha solubilizado por la acción de la disolución de HCl 1:20, en otras palabras, la cantidad de conglomerante que no ha reaccionado durante el proceso de activación alcalina. Puesto que la cantidad de cemento inicialmente pesado es un dato conocido, se puede calcular el porcentaje de productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina.

En esta memoria de tesis se plantea la cuantificación mediante ICP-AES de la cantidad de sílice y alúmina solubilizada tras dicho ataque, es decir, la cuantificación del porcentaje de alúmina y sílice que está formando parte de los productos de reacción ya que la relación entre ambos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) condiciona enormemente las propiedades finales de los cementos alcalinos [24-27]. El valor de dicho ratio se determina, generalmente, recurriendo a las técnicas de MAS-NMR [28-29] y SEM/EDX [27, 31]. La originalidad del método analítico planteado para calcular este ratio recae en la propuesta de un procedimiento sencillo y rápido, puesto que se parte de una metodología experimental muy habitual durante el estudio de cementos alcalinos.

3.4 SÍNTESIS DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS

En esta tesis doctoral se han sintetizado vidrios silicoaluminosos a partir de algunos de los aluminosilicatos de origen natural empleados (arcillas comunes y feldespatos) e incorporando distintos fundentes (óxidos alcalinos y alcalino térreos) con el fin de disminuir la temperatura de formación de una fase líquida [32]. La síntesis de vidrios silicoaluminosos se llevó a cabo con el propósito de obtener materiales vítreos, o fundamentalmente vítreos y con características composicionales inicialmente adecuadas para ser empleados de manera satisfactoria en el proceso de activación alcalina.

En una primera etapa se estudió el efecto de los distintos parámetros de procesado: Temperatura de síntesis, tipo de fundente empleado y composición de la mezcla de partida (las variables de estudio serán detalladas en el Capítulo 6). Para la realización de los ensayos preliminares se recurrió también al empleo de una pequeña cantidad de borax (1 %

en peso de la mezcla inicial) con el fin de facilitar la formación de fase vítrea. No obstante, el borax fue excluido de las mezclas estudiadas en mayor profundidad puesto que su ausencia no modifica, de manera significativa, las características de los vidrios obtenidos. Una vez concluidos los ensayos preliminares y en función de los resultados obtenidos, se seleccionaron una serie de vidrios a partir de los cuales se elaboraron cementos mediante el proceso de activación alcalina. Como fundentes se seleccionaron el óxido de sodio, el óxido de potasio y el óxido de calcio. Los tres fundentes se incorporaron bajo la forma de sus respectivos carbonatos:

- Carbonato sódico anhidro (Na_2CO_3): Panreac, 99.5 %
- Carbonato potásico anhidro (K_2CO_3): Panreac, 99.8 %
- Carbonato cálcico anhidro (CaCO_3): Merk, 98.5 %
- Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) : Merk, 98 %

Tanto los vidrios de partida como los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos, fueron caracterizados de manera similar que los aluminosilicatos de partida y con las técnicas descritas en el Apartado 3.1. A continuación se presenta, de manera esquemática, el procedimiento experimental seguido para la síntesis de vidrios silicoaluminosos (ver Fig. 3.4.1).

Para trabajar con las mezclas iniciales se elaboraron pastillas de 6 gramos cada una, preparadas con ayuda de un molde y una prensa hidráulica. De esta manera, se favorece una exposición homogénea del material a la temperatura seleccionada y se puede introducir una mayor cantidad del mismo en el crisol. Las pastillas así elaboradas se colocaron en crisoles cerámicos suministrados por *IMERYS, Kiln Furniture* y posteriormente, fueron introducidos en un horno *TERMOLAB MLR 1700 (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja)* durante una hora a las distintas temperaturas de trabajo (ver Fig. 3.4.1 a, b y c).

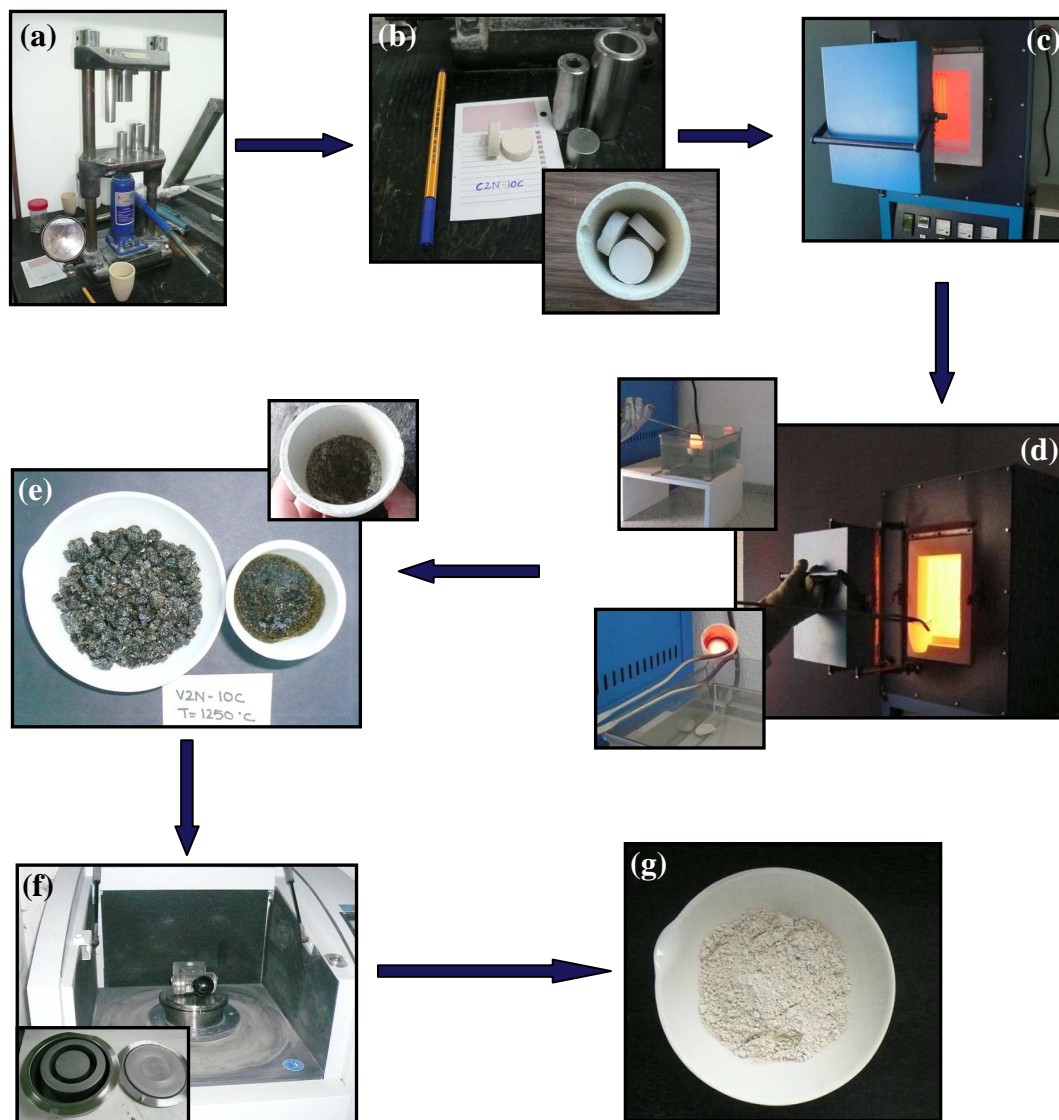


Fig. 3.4.1 Procedimiento experimental seguido para sintetizar los vidrios silicoaluminosos descritos en el apartado anterior. (a) Prensa hidráulica, (b) molde y pastillas preparadas con las mezclas de partida, (c) horno empleado, (d) enfriamiento del vidrio obtenido, (e) material fundamentalmente vítreo, (f) molino de anillos empleado en la molienda y (g) vidrio molido (95 % de las partículas con diámetro inferior a 45 micras.)

Concluido el tiempo de permanencia en el horno (una hora en todos los casos), se extrajeron los crisoles del horno y se enfriaron rápidamente con el fin de evitar la posible cristalización de fases. Hay que recordar que el objetivo perseguido es conseguir el mayor contenido de fase vítrea posible. Para ello, los crisoles fueron sumergidos casi en su totalidad en agua fría con la precaución de evitar el contacto entre el vidrio y el agua (ver Fig. 3.3.1 c y d).

Para acelerar el enfriamiento, también se hizo uso de la corriente de aire generada por un secador de pelo convencional. Una vez frío, se procedió a extraer el vidrio del crisol para lo cual, se utilizó un cincel y un martillo. Para evitar transferencias del crisol al vidrio sólo se extrajo la sección de vidrio que no estaba en contacto con la pared del crisol, el resto del vidrio se desechó junto con el crisol tal y como queda reflejado en la Figura 3.4.1 (e).

El vidrio así extraído, fue molido hasta que, como mínimo, el 85 – 90 % del mismo pasó por el tamiz de 45 micras. Para el proceso de molienda se hizo uso de un molino de anillos (ver Fig. 3.4.1 f y g).

3.5 ELABORACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS

Con el fin de evaluar el posible empleo de los aluminosilicatos investigados como materiales de partida en el proceso de activación alcalina se prepararon pastas de cemento que posteriormente fueron sometidas a los correspondientes ensayos mecánicos.

A continuación se especifican las condiciones de procesado establecidas en este proyecto para la obtención de cementos alcalinos.

3.5.1 ACTIVADOR ALCALINO

El activador alcalino empleado fue, en todos los casos, una disolución de hidróxido sódico 8M. Dicha disolución se preparó a partir de hidróxido sódico de la marca *Panreac S.A. ACS-ISO 98 %*.

En el Capítulo 5 de esta tesis doctoral se lleva a cabo un profundo estudio en relación al efecto que induce la variación del ratio “disolución alcalina/conglomerante” sobre la naturaleza de los productos de reacción. En dicho estudio se utilizarán dos disoluciones alcalinas; una disolución de hidróxido sódico 8M y una disolución compuesta por un 85 %

en peso de hidróxido sódico 8M y un 15 % en peso de silicato sódico o *waterglass* (*Productos Químicos Manuel Riesgo S.A.*).

En la Tabla 3.5.1 se recoge la composición de dichas disoluciones obtenida mediante ICP-AES así como la concentración de iones OH⁻ y la densidad de las mismas.

Tabla 3.5.1 Características y denominación de las disoluciones alcalinas.

DISOLUCIÓN ALCALINA	% Óxidos ^(a)			SiO ₂ /Na ₂ O	[OH] M ^(b)	ρ ^(c) (g/cm ³)
	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O			
N8 (NaOH 8M)	19.5	--	80.5	0.0	7.9	1.27
N8W15 (85% NaOH 8M + 15%Wg)	18.0	4.2	77.8	0.2	7.0	1.29
Wg (silicato sódico)	9.1	28.3	62.6	3.1	--	1.36

(a): Medida obtenida mediante ICP-AES

(b): Resultados obtenidos mediante valoración ácido base con 5-N HCl (Panreac S.A.)

(c): Resultados obtenidos mediante un densímetro.

3.5.2 RATIO DISOLUCIÓN ALCALINA/CONGLOMERANTE

El ratio “Disolución alcalina/Conglomerante (S/B)” (equivalente al ratio agua/cemento “w/c” de las pastas de OPC) es un factor importante a controlar ya que influye directamente en el desarrollo microestructural de la matriz cementante y por tanto, en las resistencias mecánicas que dicha matriz puede llegar a presentar [33-37].

Para preparar las pastas con las materias primas de partida y las mezclas diseñadas a partir de las mismas, se empleó, como norma general, un ratio “S/B” tal que dotaba a los conglomerantes estudiados de una trabajabilidad adecuada. Lógicamente, el valor de dicho ratio depende de la naturaleza del conglomerante de partida (granulometría, superficie específica, contenido de fase amorfa/vítrea etc.) ya que en función de ésta, la demanda de líquido para alcanzar una buena trabajabilidad será mayor o menor. Los ratios “S/B” característicos de cada conglomerante se especificarán a lo largo de los capítulos correspondientes.

Puesto que la influencia de dicho ratio en la naturaleza y composición de los cementos alcalinos no ha sido abordada hasta el momento, en el Capítulo 5 de esta memoria de tesis se presentan los resultados obtenidos tras estudiar, de manera pormenorizada, el modo en que dicho ratio afecta, no solo a la microestructura y las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos, sino a la naturaleza composicional de los mismos.

3.5.3 PREPARACIÓN DE LAS PASTAS Y CONDICIONES DE CURADO

El comportamiento ante la activación alcalina de los materiales de partida (Capítulo 4B), de las mezclas diseñadas a partir de los mismos (Capítulo 5) y de los vidrios sintetizados (Capítulo 6) se evaluó preparando probetas prismáticas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ con las pastas resultantes de mezclar dichos conglomerantes con la disolución alcalina. La mezcla del componente sólido y la disolución alcalina se llevó a cabo mediante agitación automática a 350 r.p.m. durante tres minutos. El proceso de curado se realizó en estufa a 85°C y bajo unas condiciones de humedad relativa superiores al 90 % para evitar los problemas derivados de la posible carbonatación de las pastas estudiadas [38]. El tiempo de curado fue, en todos los casos, de 20 horas.

3.5.4 ENSAYOS MECÁNICOS

Las probetas prismáticas preparadas con las pastas (ver Fig. 3.5.1 a) fueron sometidas a los ensayos de rotura habituales para determinar las resistencias mecánicas que desarrollan los cementos alcalinos producidos. Este estudio se efectuó con una prensa *IBERTEST AUTOTEST-200/10 SW* (*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja*) (ver Fig. 3.5.1 b).

Las resistencias mecánicas que se irán detallando a lo largo de este trabajo se expresan en Mega Pascales (MPa.) y son el resultado de efectuar la media aritmética de doce datos de resistencia mecánica a compresión. Se presentan seguidas de su error correspondiente (desviación estándar).

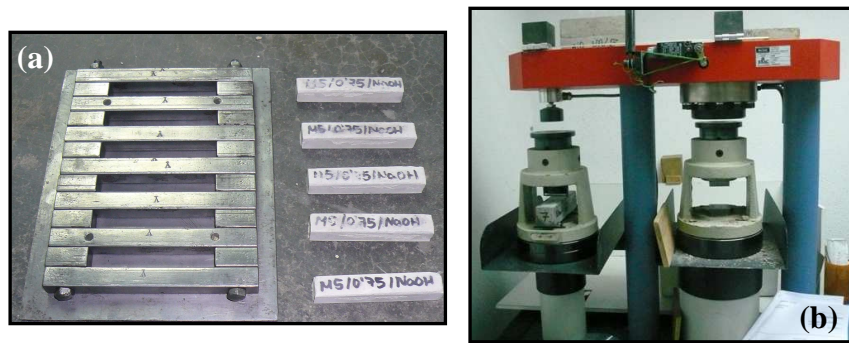


Fig. 3.5.1 (a) Molde de acero utilizado para preparar probetas prismáticas de 1x1x6 cm y probetas prismáticas obtenidas tras el correspondiente proceso de curado. (b) Prensa Ibertest (Autotest-200/10 SW)

Concluidos los ensayos mecánicos a compresión, parte del material fue molido y congelado con acetona/etanol. En la química del cemento, el término “congelación” hace alusión al proceso efectuado con el fin de eliminar el agua presente en el cemento y detener así el avance de las reacciones. Este proceso consiste en mezclar el cemento molido con acetona y agitar durante 45 segundos. Concluidos los 45 segundos, se separa el polvo de la acetona mediante filtración a vacío. Hecho esto, se añade etanol sobre la fase sólida (directamente en el embudo), se agita durante 15 segundos y se vuelve a filtrar. Por último, el cemento “congelado” se deja secar en un desecador durante un tiempo aproximado de 24 horas.

3.6 REFERENCIAS

1. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2003) 2259-2265.
2. S. Kumar, R. Kumar. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram. Int.* 37, 2 (2011) 533-541.
3. J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer. The role of particle size distribution in developing sustainable construction materials. *Adv. Powder. Technol.* 21 (2010) 2-7.
4. M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, N. García. Granulometría laser: Estudio comparativo con las técnicas de tamizado y elutriación aplicado a materiales puzolánicos. *Mater. Constr.* 40, 217 (1990) 39-51.
5. M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas. Microstructural alterations in fly ash mortars: study on phenomena affecting particle and pore size. *Cem. Concr. Res.* 27, 4 (1997) 619-628.
6. B. Osbaeck, V. Johansen. Particle size distribution and rate of strength development of portland cement. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 2 (1989) 197-201.
7. C.C. Muggler, Th. Pape, P. Buurman. Laser grain-size determination in soil in soil genetic studies 2. Clay content, clay formation and aggregation in some brazilian oxisols. *Soil. Sci.* 162, 3 (1997) 219-228.
8. K. Pye, S.J. Blott. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Sci. Int.* 144, 1 (2004) 19-27.
9. A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. Garcia, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, I. d. T. Cerámica, 2ª Ed (2002). ISBN: 84-923176-6-3.
10. V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado. *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Noyes publications, 1st Ed (2002). ISBN: 0-8155-1487-5.
11. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, ed. M. Faraldos and C. Goberna. 2002: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Biblioteca de Ciencias.

- 12.** K.J.D. Mackenzie, M.E.Smith. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 2002, Kidlington, Oxford: Elsevier Science.
- 13.** Soil analysis: Sampling, instrumentation and quality control. M. Pansu, J. Gautheyrou, J.Y. Loyer. Swets & Zeitlinger (2001) ISBN: 90 5410 716 2.
- 14.** C.A. Wilson, D.A. Davidson, M.S. Cresser. Multi-element soil analysis: an assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. *J. Archaeol. Sci.* 35, 2 (2008) 412-424.
- 15.** L. Paama, I. Pitkanen, P. Perämäki. Analysis of archaeological samples and local clays using ICP-AES, TG-DTG and FTIR techniques. *Talanta* 51, 2 (2000) 349-357.
- 16.** P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy. 10th International Congress on the Chemistry of Cements, Gotteborg (Sweden).
- 17.** U. Rattanasak, P. Chindaprasirt. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner. Eng.* 22, 12 (2009) 1073-1078.
- 18.** H. Wang, H. Li, F. Yan. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 268, 1-3 (2005) 1-6.
- 19.** M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez. Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 2934-2943.
- 20.** C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Quantitative determination of reactive SiO₂ and Al₂O₃ in aluminosilicate materials. Proceedings XIII Edition of the International Congress on the Chemistry of Cements (2011), Eduardo Torroja Institute (CSIC), Madrid. ISBN: 84-7292-399403-7.
- 21.** M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1 (2002) 225-231.
- 22.** P.V. Krivenko, G.Y. Kovalchuk. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2944-2952.
- 23.** A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85 (2006) 1960-1969.

- 24.** P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 292, 1 (2007) 8-20.
- 25.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47-58.
- 26.** A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mat.* 108 (2008) 41-49.
- 27.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop. Mater.* 91 (1-3) (2006) 111-119.
- 28.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. *Microp. Mesop. Mater.* 109 (2008) 525-534.
- 29.** A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 6 (2004) 1141-1145.
- 30.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036.
- 31.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Mater. Constr.* 56, 281 (2006) 51-65.
- 32.** J.M. Fernández-Navarro. *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Tercera edición. ISBN: 84-00-08158-7.
- 33.** Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. Role of water on the sintesis of calcined kaolin-based geopolymers, *Appl. Clay. Sci.* 43 2 (2009) 218-223.
- 34.** I. Odler, M. Rößler. Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of reaction. *Cem. Concr. Res.* 15, 3 (1985) 401-410.
- 35.** L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems. *Cem. Concr. Res.* 30, 5 (2000) 747-756

- 36.** C.J. Haecker, E.J. Garboczi, J.W. Bullard, R.B. Bohn, Z. Sun, S.P. Shah, T. Voigt. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* 35, 10 (2005) 1948-1960.
- 37.** J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J van Deventer. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymer. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 336 1-3 (2009) 57-63.
- 38.** M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 16 (2005) 2048-2054.

CAPÍTULO 4

ARCILLAS Y FELDESPATOS: VALORACIÓN INDIVIDUAL DE LA REACTIVIDAD POTENCIAL EN MEDIO ALCALINO

CAPÍTULO 4. ARCILLAS Y FELDESPATOS: VALORACIÓN INDIVIDUAL DE LA REACTIVIDAD POTENCIAL EN MEDIO ALCALINO

Resumen.....	87
Originalidad.....	87
Objetivos.....	88
4.1 PARTE A	91
4A.1 CARACTERIZACIÓN DE ALUMINOSILICATOS.....	91
4A.1.1 Comportamiento frente a la temperatura: DSC/TG.....	92
4A.1.2 Composición química: XRF.....	98
4A.1.3 Granulometría y superficie específica (BET).....	99
4A.1.4 caracterización mineralógica: XRD.....	103
4A.1.5 caracterización microestructural: FTIR.....	108
4A.1.6 caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	115
4A.1.6.1 ²⁷ Al MAS NMR.....	116
4A.1.6.2 ²⁹ Si MAS NMR.....	121
4A.2 CARACTERIZACIÓN DE UNA CENIZA VOLANTE TIPO F.....	127
4A.2.1 Caracterización física: Granulometría y superficie específica.....	127
4A.2.2 Caracterización mineralógica: XRD.....	128
4A.2.3 Caracterización microestructural: FTIR.....	129
4A.2.4 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	129
4A.3 POTENCIAL REACTIVO DE ALUMINOSILICATOS.....	131
4A.3.1 Arcillas deshidroxiladas, feldespato y ceniza volante tipo F.....	132
4A.3.1.1 Determinación del contenido de fase potencialmente reactiva.....	132
4A.3.1.2 Determinación del ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃ reactivo.....	138

4A.3.2 Aluminosilicatos naturales térmicamente tratados a 1250 ° C.....	141
4A.3.3 Influencia del tratamiento térmico.....	143
4.2 PARTE B.....	145
4B.1 ACTIVACIÓN ALCALINA.....	145
4B.1.1 Condiciones de procesado.....	145
4B.1.2 Ensayos mecánicos.....	147
4B.1.3 Correlación entre la resistencia a compresión y los parámetros composicionales y de reactividad.....	148
4B.1.3.1 Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C.....	149
4B.1.3.2 Conglomerante: Aluminosilicatos naturales tratados a 1250 ° C...151	
4B.2 GRADO DE REACCIÓN y RATIO SiO₂/Al₂O₃ DEL GEL N-A-S-H.....	153
4B.2.1 Conglomerante: arcillas comunes tratadas a 750 ° C.....	153
4B.2.2 Conglomerante: aluminosilicatos tratados a 1250 ° C.....	156
4B.2.2.1 Arcillas tratadas a 1250 ° C.....	157
4B.2.2.2 Feldespato potásico tratado a 1250 ° C.....	162
4B.2.3 Conglomerante: ceniza volante tipo F.....	163
4B.2.4 Influencia del tratamiento térmico.....	164
4B.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	167
4B.3.1 Caracterización mineralógica: XRD.....	167
4B.3.1.1 Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C.....	167
4B.3.1.2 Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250 ° C.....	170
4B.3.2 Caracterización microestructural: FTIR.....	172
4B.3.2.1 Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C.....	172
4B.3.2.2 Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250 ° C.....	176
4B.3.3 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	178
4B.3.3.1 ²⁷ Al MAS NMR.....	179

4B.3.3.2 ^{29}Si MAS NMR.....	185
4.3 CONCLUSIONES.....	197
4.4 REFERENCIAS.....	202

RESUMEN

En este Capítulo se evalúa el posible empleo de una serie de arcillas comunes y un feldespato potásico, previo tratamiento térmico, como fuentes de sílice y alúmina en el proceso de activación alcalina. Para llevar a cabo dicha evaluación, el protocolo experimental planteado para este Capítulo se divide en dos partes:

Parte A: Se realiza una caracterización pormenorizada de los aluminosilicatos seleccionados, antes y después del tratamiento térmico, desde un punto de vista físico, composicional, estructural y de la reactividad. Para valorar el potencial reactivo de los materiales investigados se plantea una metodología experimental que permite cuantificar, no sólo el contenido de fase potencialmente reactiva, sino también, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los mismos.

Parte B: Se ejecuta la activación alcalina de los aluminosilicatos seleccionados y se examina la eficacia del proceso en función de la resistencia a compresión que desarrollan dichos materiales. A su vez, se realiza un estudio pormenorizado en torno al efecto que inducen las características composicionales y de reactividad de los materiales de partida sobre el grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos, factores clave en el correcto desarrollo mecánico-resistente de los cementos alcalinos elaborados a partir de aluminosilicatos.

ORIGINALIDAD

Como principal aspecto novedoso del Capítulo 4 de esta memoria de tesis, hay que destacar que se ha establecido una metodología que permite determinar, con un elevado grado de precisión, el potencial reactivo de arcillas comunes y feldespatos para ser transformados en cementos alcalinos. Se ha puesto de manifiesto que esta metodología es igualmente válida con independencia del tratamiento térmico realizado.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental perseguido en este Capítulo es valorar la reactividad potencial de arcillas comunes y feldespatos en medio alcalino como una función del tratamiento térmico al cual han sido sometidos dichos materiales: deshidroxilación a 750 ° C o sinterización a 1250 ° C.

Para alcanzar este objetivo fundamental, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar los aluminosilicatos de partida y estudiar las modificaciones físicas, mineralógicas y estructurales que experimentan las arcillas comunes y los feldespatos como consecuencia de los tratamientos térmicos realizados.
2. Evaluar la eficacia y precisión del ataque químico selectivo en medio ácido (HF al 1 % en volumen) para cuantificar el porcentaje de fase reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de arcillas comunes y feldespatos en función del tratamiento térmico realizado.
3. Verificar la eficacia de los ataques selectivos ácidos y básicos como procedimientos analíticos de precisión para evaluar la susceptibilidad de las arcillas comunes y feldespatos a ser activadas alcalinamente.
4. Evaluar la influencia de la intensidad del tratamiento térmico sobre el contenido de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos investigados.
5. Activar un conjunto de arcillas comunes y feldespatos en medios fuertemente alcalinos previamente caracterizados y observar el desarrollo mecánico resistente de los conglomerantes elaborados al tiempo que estudiar la naturaleza de los productos de reacción formados.

6. Evaluar la bondad del ataque químico selectivo en medio ácido (HCl 1:20 en volumen) para cuantificar el grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos mediante la activación alcalina de arcillas comunes y feldespatos.
7. Establecer correlaciones entre el contenido de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las arcillas comunes y feldespatos de partida y los valores de grado de reacción y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos tras la activación alcalina de dichos materiales.
8. Evaluar la influencia de la intensidad (temperatura) del tratamiento térmico de los aluminosilicatos de partida sobre el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción y el grado de reacción de los cementos alcalinos obtenidos.

4.1 PARTE A

4A.1 CARACTERIZACIÓN DE ALUMINOSILICATOS DE ORIGEN NATURAL

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación se emplearon una serie de aluminosilicatos de origen natural: tres arcillas comunes (una arcilla blanca, una arcilla roja y una arcilla tipo *ball clay*) y un feldespatos potásico. A modo de referencia, se trabajó paralelamente con una ceniza volante tipo F, cuyas características más relevantes se presentarán una vez concluida la caracterización de los aluminosilicatos naturales investigados. El posible empleo de arcillas comunes o feldespatos como materiales de partida en el proceso de activación alcalina no ha sido nunca abordado en profundidad. Los estudios realizados al respecto revelan que estos materiales, por si solos, no presentan una reactividad adecuada en medio básico [1-3] y por este motivo, los aluminosilicatos naturales seleccionados fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos con el fin de evaluar si dichos tratamientos dotan de la reactividad necesaria a los aluminosilicatos investigados para transformarse en cementos alcalinos. En la Tabla 4A.1.1 queda recogida la denominación que, en adelante, recibirán estos materiales.

Tabla 4A.1.1 Materiales silicoaluminosos empleados. Denominación abreviada.

ALUMINOSILICATO	DENOMINACIÓN
Arcilla blanca	WC
Arcilla blanca (750 ° C/ 5 horas)	WC ₇₅₀
Arcilla blanca (1250 ° C/ 1 hora)	WC ₁₂₅₀
Arcilla ball clay	BC
Arcilla ball clay (750 ° C/ 5 horas)	BC ₇₅₀
Arcilla ball clay (1250 ° C/ 1 horas)	BC ₁₂₅₀
Arcilla Roja	RC
Arcilla Roja (750 ° C/ 5 horas)	RC ₇₅₀
Arcilla Roja (1250 ° C/ 1 hora)	RC ₁₂₅₀
Feldespatos potásico	KF
Feldespatos potásico (1250 ° C/ 1 horas)	KF ₁₂₅₀
Ceniza volante	FA

4A.1.1 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA TEMPERATURA: DSC/TG.

En la Figura 4A.1.1 se presentan las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial (DSC) y las curvas de pérdida de peso (TG) correspondientes a las arcillas WC, BC y RC. La similitud existente entre las curvas DSC obtenidas evidencia la naturaleza común de estos materiales, sin embargo, se pueden apreciar algunas diferencias que ponen de manifiesto las particularidades específicas de cada uno de ellos.

Las curvas DSC de las tres arcillas muestran dos picos endotérmicos centrados en torno a $[99 - 135] ^\circ \text{C}$ y $[134 - 183] ^\circ \text{C}$. Estos picos endotérmicos son debidos a la pérdida de agua libre (absorbida o adsorbida) presente en estos materiales [4, 5]. El pico que aparece a mayor temperatura ($\sim 130 - 180 ^\circ \text{C}$) podría asociarse, más concretamente, con la pérdida de agua libre presente en la illita [5], fase mineralógica presente en las tres arcillas empleadas tal y como se constatará al realizar el estudio mineralógico de las mismas mediante XRD. Según los TG obtenidos, la pérdida de agua libre supone una pérdida de peso de entre un 2 % y un 3.5 %, siendo la arcilla blanca, WC, la que experimenta una mayor pérdida de peso y la arcilla roja, RC, la que experimenta una pérdida de peso menor.

En torno a $400 ^\circ \text{C}$ y únicamente para el caso de la arcilla roja RC, se detecta un pico exotérmico que se corresponde con una pérdida de peso del 2 % (ver Fig. 4A.1.1 b y e). Este pico podría ser debido a la combustión de la posible materia orgánica presente en esta arcilla [5].

En el intervalo de temperatura comprendido entre $[500 - 570] ^\circ \text{C}$ se detecta, con independencia de la arcilla analizada, un pico endotérmico de intensidad considerable. Este efecto endotérmico se corresponde con la deshidroxilación de la caolinita [4-6]. Las variaciones observadas en la temperatura de deshidroxilación de la caolinita entre una arcilla y otra, pueden asociarse con posibles variaciones en el grado de cristalinidad de dicha fase, lo que repercute en la temperatura de deshidroxilación de la misma [5, 7]. Para el caso concreto de la arcilla blanca WC (Fig. 4A.1.1 a), se detecta, además, una señal endotérmica, de menor intensidad que la anterior, en torno a $700 ^\circ \text{C}$. Este pico podría asociarse con la pérdida de los grupos hidroxilo de la montmorillonita [5, 8-10]. Por lo

general, la pérdida de los grupos OH^- de este mineral de la arcilla comienza sobre los 700°C y no concluye hasta haber alcanzado una temperatura de $750 - 800^\circ\text{C}$ aproximadamente, de ahí, que en la curva de pérdida de peso de esta arcilla, se registre una pérdida de peso progresiva hasta alcanzar dicha temperatura.

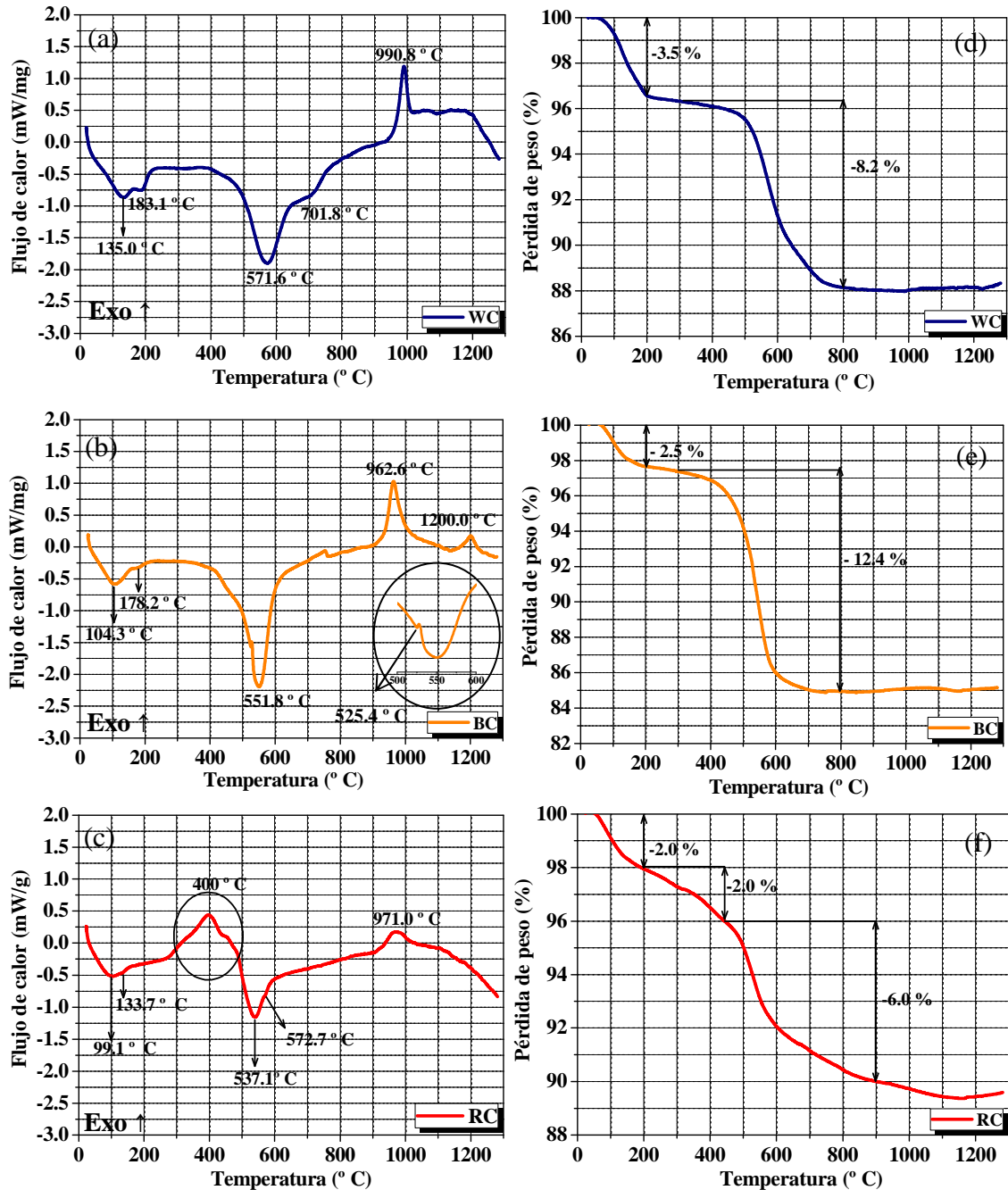


Fig. 4A.1.1 (a, b, c) Curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y (d, e, f) curvas de pérdida de peso de las arcillas WC, BC y RC respectivamente.

Para el caso de la arcilla tipo *ball clay* (BC) se detecta un pequeño pico endotérmico centrado en torno a 525 ° C (ver Fig. 4A.1.1 b). Según la bibliografía consultada [5, 10-12], este pico podría asociarse con la deshidroxilación de la halloysita. La deshidroxilación de este mineral comienza en torno a 450 ° C, no obstante, la mayor o menor cristalinidad de dicha fase mineralógica, al igual que la velocidad de calentamiento a la que se registre el termograma, puede provocar variaciones en la temperatura a la que aparecen las señales.

En la arcilla roja RC se detecta un pequeño hombro centrado en torno a 572 ° C (ver Fig. 4A.1.1 c). Esta señal endotérmica es característica del proceso de inversión $\alpha \rightarrow \beta$ que experimenta el cuarzo a presión atmosférica por efecto de la temperatura [5].

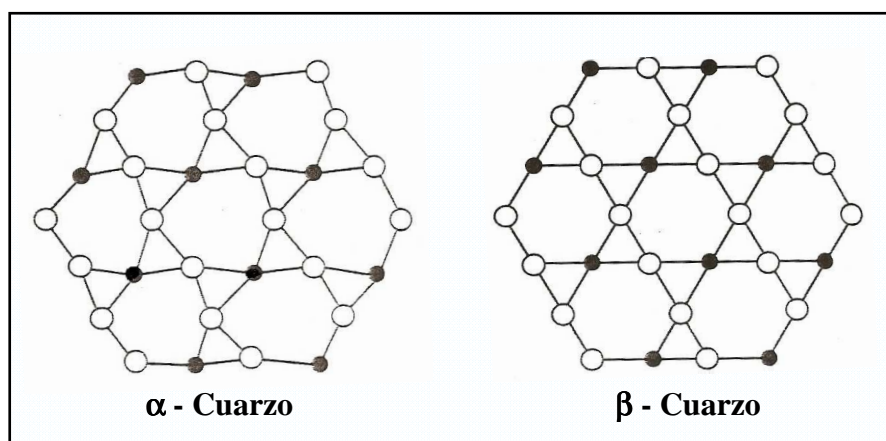


Fig. 4A.1.2. Estructuras cristalinas del α - cuarzo y β - cuarzo [5].

Dicho proceso implica, únicamente, unas pequeñas variaciones estructurales, sin ruptura ni formación de nuevos enlaces, por lo que es reversible y transcurre a una velocidad prácticamente instantánea (ver Fig. 4A.1.2). El hecho de que este pico no haya sido detectado en las otras dos arcillas investigadas, puede ser debido a que la abundancia de este mineral es menor en estos casos y/o a que el pico que constata dicho fenómeno, se encuentra solapado con los picos endotérmicos, de mayor intensidad, resultantes de los procesos de deshidroxilación que experimentan los minerales de la arcilla.

Según los TG registrados en cada caso, la deshidroxilación de los minerales de la arcilla presentes en estos materiales (mayoritariamente caolinita) supone una pérdida de peso de

entre un 6 y un 12 % aproximadamente con respecto al peso total del material. Estos valores nos dan una idea aproximada en torno a la mayor o menor cantidad de caolinita presente en los mismos. De esta manera, la arcilla tipo *ball clay* (BC) es la que inicialmente presenta un mayor contenido de caolinita mientras que la arcilla roja RC, con una pérdida en peso de ~ 6 %, es la que presenta un menor contenido de caolinita. Este dato resulta de interés ya que la metacaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), fase amorfa generada tras el proceso de deshidroxilación de la caolinita, es una fase altamente reactiva y la mayor o menor cantidad de dicha fase puede condicionar notablemente la reactividad de cada uno de estos materiales [7, 9-12] y por lo tanto, su posible empleo en el proceso activación alcalina, tal y como se verá más adelante.

En el intervalo de temperatura comprendido entre [960 – 990] ° C se detecta, en todos los casos, una señal exotérmica asociada con un proceso de cristalización. Este pico exotérmico se podría asociar con la cristalización de la fase espinela ($\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$), cuya cristalización ocurre teóricamente entre 925 – 980 ° C [5, 13-15] o con la cristalización de la mullita, cuya cristalización ocurre en torno a 1000 – 1100 ° C [5, 13-15]. La temperatura a la que se forman dichas fases depende de factores tales como la composición y cristalinidad del material de partida, la velocidad de calentamiento o incluso la presencia de impurezas [10, 13-18], por lo tanto, es difícil asignar, con total seguridad, el pico exotérmico observado. En este caso, y puesto que, tal y como se verá más adelante, los difractogramas de los materiales tratados térmicamente a 1250 ° C revelan la presencia de mullita, es muy probable que dicha señal exotérmica se deba a la cristalización de mullita.

Para concluir, cabe destacar que una vez alcanzada la temperatura de 1100 ° C, las curvas DSC de las arcillas WC y RC experimentan una caída muy pronunciada. Esta caída indica una absorción de calor por parte de la muestra (efecto endotérmico) y constata el comienzo de la formación de una fase líquida (proceso de fusión). En el caso de la arcilla BC, esta caída no sólo no es tan evidente sino que además, se observa un fenómeno exotérmico que, dada la alta temperatura a la que aparece ($T^a \approx 1200$ ° C), podría deberse a un proceso de cristalización. Nuevamente, basándonos exclusivamente en los resultados obtenidos mediante DSC, la asignación de la señal a 1200 ° C es complicada, puesto que podría tener su origen en la cristalización de mullita de distinta composición [16, 17] o también, podría

ser debida a la cristalización de una pequeña cantidad de leucita [18-20] como consecuencia de las transformaciones térmicas que experimenta la moscovita (fase mineralógica detectada en las arcillas investigadas). El estudio mineralógico de estos materiales permitirá precisar, en los apartados sucesivos, las fases mineralógicas que están presentes en los mismos.

A modo de resumen, en la Tabla 4A.1.2 quedan recogidas las transformaciones fisicoquímicas que experimenta cada una de las arcillas estudiadas en función de la temperatura.

Tabla 4A.1.2 Transformaciones físico-químicas de las arcillas WC, BC y RC en función de la temperatura.

	<i>Temperatura (° C)</i>	<i>Proceso</i>	<i>Transformación</i>	<i>Pérdida de peso (%)</i>	<i>Fase implicada</i>
WC	135.0	endo	Pérdida de H ₂ O libre	{ 3.5	--
	183.1	endo	Pérdida de H ₂ O libre		Illita
	571.3	endo	Deshidroxilación	{ 8.2	Caolinita
	701.8	endo	Deshidroxilación		Montmorillonita
	990.8	exo	Cristalización espinela/mullita	--	Mullita/Espinela
	~ 1200	endo	Formación de fase líquida	--	---
BC	104.3	endo	Pérdida de H ₂ O libre	{ 2.5	--
	178.2	endo	Pérdida de H ₂ O libre		Illita
	525.4	endo	Deshidroxilación	{ 12.4	Halloysita
	551.8	endo	Deshidroxilación		Caolinita
	962.6	exo	Cristalización espinela/mullita	--	Mullita/Espinela
	1200.0	exo	Cristalización mullita/leucita	--	Mullita/Leucita
	> 1200.0	endo	Formación fase líquida	--	--
RC	99.1	endo	Pérdida de H ₂ O libre	{ 2.0	--
	133.7	endo	Pérdida de H ₂ O libre		Illita
	300-450	exo	Combustión materia orgánica	2.0	Materia orgánica
	537.1	endo	Deshidroxilación	6.0	Caolinita
	572.7	endo	Inversión $\alpha \rightarrow \beta$	--	Cuarzo
	971.0	exo	Cristalización espinela/mullita	--	espinela/mullita
	~ 1150.0	endo	Formación fase líquida	--	--

En la Figura 4A.1.3 se presentan las curvas DSC y TG del feldespato potásico (KF) empleado. La curva DSC del feldespato potásico pone de manifiesto la estabilidad de este aluminosilicato en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 ° C y 1000 ° C. La única transformación que se detecta en este intervalo de temperatura es la transformación alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo, aunque el efecto asociado con este proceso (pico endotérmico en torno a 571.6 ° C) es apenas perceptible. A partir de los 1100 ° C aproximadamente, el feldespato potásico funde. Llama la atención la aparente ganancia de peso del feldespato como consecuencia de la temperatura. Esta ganancia de peso de un 2 % se asocia con un problema técnico del equipo. No obstante, se realizó la comprobación calcinando un gramo de feldespato potásico a una temperatura de 1250 ° C en el horno y se corroboró que este material no experimenta ganancia de peso alguna.

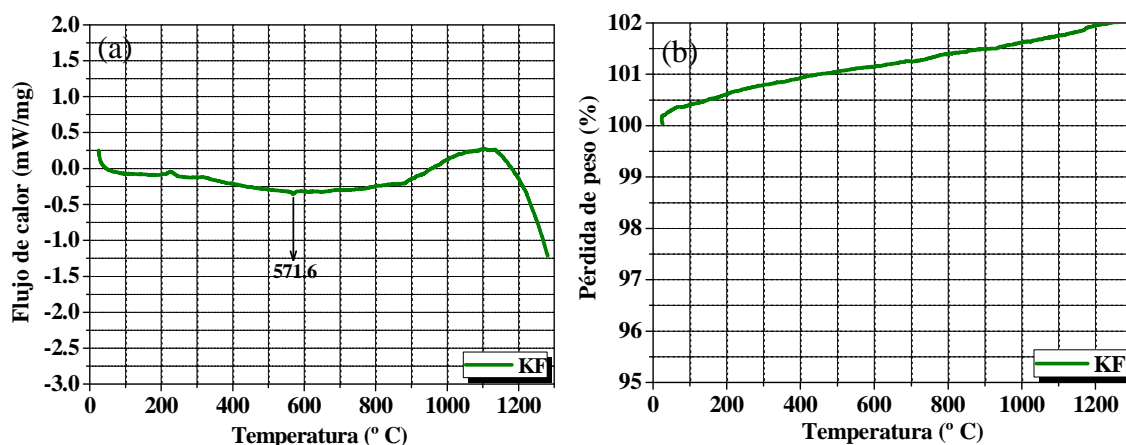


Fig. 4A.1.3 (a) Curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y (b) de pérdida de peso del feldespato potásico (KF).

Conocido el comportamiento frente a la temperatura de cada uno de los materiales estudiados, se decidió someter a cada una de las arcillas a dos tratamientos térmicos distintos con el fin de evaluar, más adelante, si dichos tratamientos conllevan un efecto positivo sobre la reactividad de las mismas. Más concretamente, las arcillas empleadas fueron sometidas por un lado, a un proceso de deshidroxilación a una temperatura de 750 ° C durante 5 horas y por otro lado, a una temperatura de 1250 ° C durante una hora, con el fin de comprobar si la fusión parcial de las mismas conlleva un incremento de su reactividad. El feldespato potásico, dada su estabilidad hasta los ~1000 ° C, fue sometido únicamente a una temperatura de 1250 ° C durante una hora.

4A.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA: XRF

En la Tabla 4A.1.3 quedan recogidos los resultados obtenidos tras determinar la composición química elemental de cada uno de los aluminosilicatos investigados por fluorescencia de rayos X (XRF). En dicha Tabla también se incluye la composición química de estos mismos materiales tras ser sometidos a las temperaturas de 750 ° C y 1250 ° C durante cinco horas y una hora, respectivamente.

Tabla 4A.1.3 Composición química en forma de óxidos de los materiales empleados

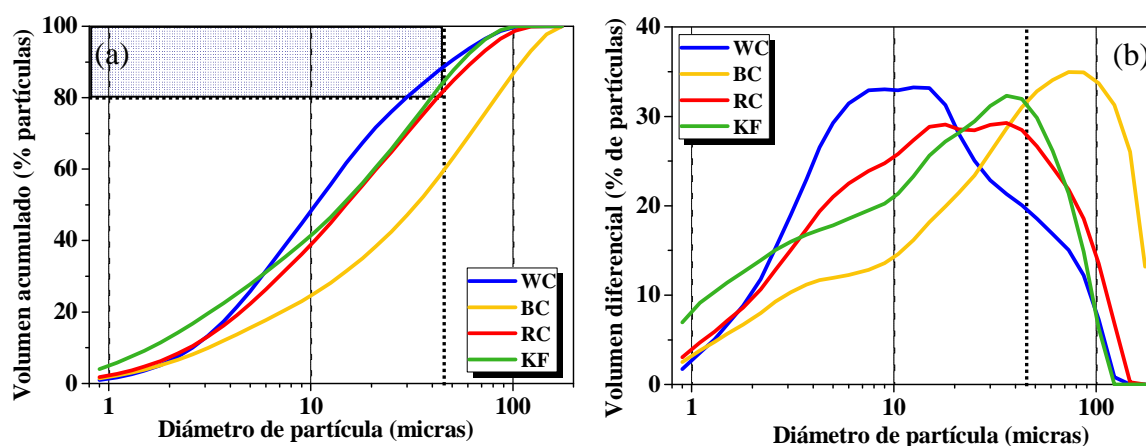
	Composición química (% en peso de los óxidos)												Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Otros	P.F. ^(a)	
WC	52.61	29.28	1.52	0.01	1.43	0.93	--	1.66	0.24	--	0.07	12.25	100
WC₇₅₀	58.74	32.69	1.70	0.01	1.60	1.04	--	1.85	0.27	--	0.08	2.02	100
WC₁₂₅₀	59.97	33.37	1.73	0.01	1.62	1.05	--	1.90	0.27	--	0.08	--	100
BC	44.04	34.03	4.74	0.02	0.53	0.49	0.12	1.29	0.80	0.18	0.03	13.73	100
BC₇₅₀	50.78	39.24	5.47	0.02	0.61	0.56	0.14	1.49	0.92	0.21	0.03	0.53	100
BC₁₂₅₀	51.05	39.45	5.49	0.02	0.61	0.57	0.14	1.50	0.93	0.21	0.03	--	100
RC	54.10	25.03	4.79	0.06	0.82	0.57	0.12	3.11	0.96	0.35	0.25	9.84	100
RC₇₅₀	59.32	27.45	5.25	0.07	0.90	0.63	0.13	3.41	1.05	0.38	0.27	1.14	100
RC₁₂₅₀	60.00	27.76	5.31	0.07	0.91	0.63	0.13	3.45	1.06	0.39	0.28	--	100
KF	68.55	17.88	0.16	--	0.050	0.40	2.13	10.34	0.030	--	0.050	0.41	100
KF₁₂₅₀	68.83	17.96	0.16	--	0.049	0.40	2.14	10.40	0.03	--	0.049	--	100
FA	51.78	27.80	6.18	0.06	1.52	4.59	0.59	2.51	1.35	0.71	0.68	2.23	100

(a) P.F. (Pérdida al fuego): pérdida de peso a 1000 ° C.

Los resultados obtenidos mediante XRF constatan que, desde un punto de vista composicional, todos los materiales empleados son muy similares. En todos los casos, aproximadamente el 80 % del material está formado por sílice y alumina. El 20 % restante lo componen contenidos variables de hierro y álcalis en función de la naturaleza del aluminosilicato en cuestión. Así, la arcilla RC y la arcilla BC exhiben un mayor contenido de hierro que la arcilla WC y el feldespato potásico, materiales en los que la cantidad de hierro es prácticamente nula.

4A.1.3 GRANULOMETRÍA Y SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET)

La distribución de tamaño de partículas y la superficie específica son características físicas de estos materiales que afectan notablemente a su reactividad, por lo que su estudio se consideró muy oportuno. La distribución de tamaño de partícula de cada uno de los materiales investigados se realizó mediante granulometría LASER y para el caso concreto de las arcillas, este estudio también se llevó a cabo sobre los materiales deshidroxilados con el fin de evaluar si dicho proceso altera la granulometría de los mismos. Este estudio no se llevó a cabo sobre los materiales tratados a una temperatura de 1250 ° C puesto que, después de dicho tratamiento, fueron molidos hasta que el 85 % en peso de material pasó por el tamiz de 45 micras. En la Figura 4A.1.4 se presentan los resultados obtenidos tras dicho estudio.



En lo referente a la activación alcalina de las cenizas volantes se sabe que, para que dicho proceso transcurra satisfactoriamente, es recomendable que en torno al 80 % del material presente un diámetro de partícula igual o inferior a 45 micras [21]. Las fracciones texturales correspondientes a diámetros de partícula superiores reaccionan más lentamente con la disolución alcalina, ralentizando el progreso de la reacción y afectando negativamente al rendimiento de la misma. En base a este requisito textural y a la vista de los resultados obtenidos mediante granulometría LASER, se puede hacer una primera

valoración en torno a la posible susceptibilidad de estos materiales ante el proceso de activación alcalina en función de la distribución granulométrica que presenten.

En la Figura 4A.1.4 (a) se representa el volumen acumulado de material en función del diámetro de partícula. De esta representación se puede obtener información referente a la cantidad de material que presenta un diámetro de partícula igual o inferior a 45 micras. Si en dicha representación se plasma el requisito textural del proceso de activación alcalina (zona gris de la gráfica) se extrae como conclusión que casi la totalidad de los aluminosilicatos empleados presentan una granulometría óptima, es decir, al menos el 80 % de las partículas presentes en estos materiales exhiben un diámetro igual o inferior a 45 micras. La arcilla tipo ball clay (BC) es el único material que presenta un menor porcentaje de partículas con un diámetro igual o inferior a 45 micras (~ 60 %) lo que podría implicar un efecto menos positivo en torno a la reactividad de este material.

En la Gráfica 4A.1.4 (b) se representa la distribución granulométrica de los aluminosilicatos empleados en función del tamaño de partícula. Según los resultados obtenidos, la arcilla blanca WC (curva azul) presenta una granulometría más fina que el resto de los materiales empleados puesto que presenta dos máximos texturales centrados en torno a 8.3 micras y 13.8 micras aproximadamente. La arcilla roja RC (curva roja) exhibe una mayor dispersión de diámetros de partícula de manera que en el perfil granulométrico de este material se pueden distinguir, al menos, tres máximos bien diferenciados. Estos máximos están centrados en torno a 8.0, 17.0 y 35.0 micras. El feldespatos potásico (curva verde) muestra, por el contrario, una menor dispersión en lo referente al diámetro de las partículas que lo componen, destacando un máximo centrado en 38 micras. El centro de gravedad del perfil granulométrico de la arcilla BC está desplazado hacia la derecha de la representación con respecto al resto de los materiales descritos hasta el momento. Esto quiere decir que este material presenta una fracción textural de mayor tamaño lo que, como ya se ha mencionado, podría incidir negativamente en su reactividad.

Puesto que la granulometría de las arcillas puede modificarse ligeramente durante el proceso de deshidroxilación, se consideró oportuno registrar la distribución granulométrica

de estos materiales tras dicho tratamiento térmico con el fin establecer, de haberla, la magnitud de dicha modificación.

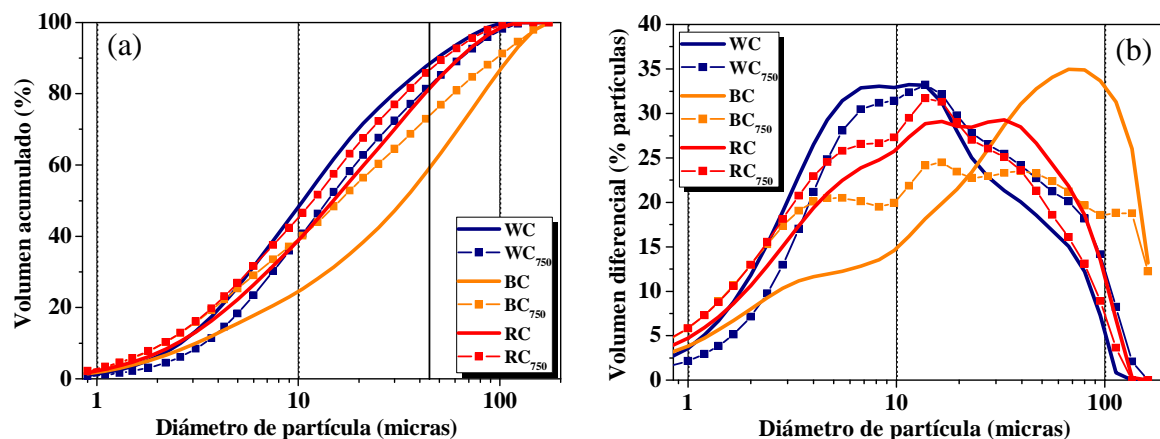


Fig. 4A.1.5 (a) Volumen acumulado (% de partículas) atendiendo al diámetro de partícula de las arcillas WC, BC y RC antes (línea continua) y después (■) de ser deshidroxiladas. (b) Volumen diferencial en función del diámetro de partícula

Según las curvas representadas en la Figura 4A.1.5 (a) y (b), el perfil granulométrico de las arcillas WC y RC no cambia de manera significativa como consecuencia del proceso de deshidroxilación al que han sido sometidas. Contrariamente, la arcilla BC sí muestra una clara variación del perfil granulométrico como consecuencia de la temperatura. Tanto la representación del volumen acumulado como la del volumen diferencial, muestran un incremento del porcentaje de partículas presentes en la fracciones texturales más finas de este material. Esta variación podría ser debida a la destrucción de pequeños aglomerados presentes en el material original como consecuencia de la humedad, pero no se pueden descartar otros fenómenos físico-químicos relacionados con las transformaciones que se ha visto tienen lugar en el seno de los materiales como consecuencia del tratamiento térmico.

Otro factor relevante, en lo que a reactividad se refiere, es la superficie específica. En la Figura 4A.1.6 se presentan las superficies específicas, obtenidas mediante BET (adsorción de N₂), de cada uno de los materiales estudiados. También se representan en dicha Figura las variaciones que experimenta dicha propiedad en función del tratamiento térmico al que son sometidos los materiales estudiados (750 ° C/5h y 1250 ° C/1h).

Los resultados obtenidos revelan que la superficie específica de las arcillas es considerablemente superior que la del feldespato potásico ($1.57 \pm 0.00 \text{ m}^2/\text{g}$). Dentro de las arcillas, la arcilla tipo ball clay (BC) es la que presenta una mayor superficie específica ($37.36 \pm 0.16 \text{ m}^2/\text{g}$), seguida por la arcilla roja RC ($24.90 \pm 0.08 \text{ m}^2/\text{g}$) y por último, la arcilla blanca WC ($23.90 \pm 0.34 \text{ m}^2/\text{g}$). Sin embargo, los elevados valores de superficie específica que presentan las arcillas caen de manera significativa tras ser sometidas a los distintos tratamientos térmicos.

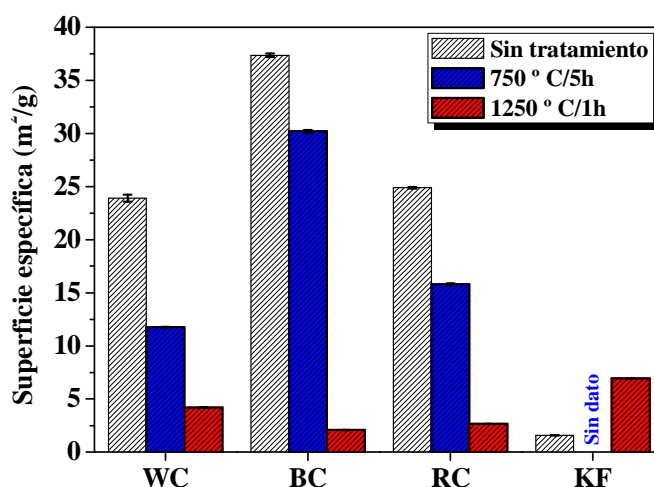


Fig. 4A.1.6 Superficie específica de los aluminosilicatos empleados. Materias primas (columnas negras), materiales tratados a 750°C durante 5 horas (columnas azules) y a 1250°C durante 1 hora (columnas rojas).

Los minerales de la arcilla, a diferencia del feldespato potásico o las cenizas volantes, presentan una estructura laminar que les confiere unos valores de superficie específica muy elevados. Como consecuencia del proceso de deshidroxilación, los minerales de la arcilla pierden parcialmente dicha estructura laminar debido a la pérdida de los grupos hidroxilo y el consecuente desmoronamiento de la estructura. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico (1250°C), la superficie específica de las arcillas cae drásticamente, lo que podría relacionarse con la pérdida total de la estructura laminar de los minerales de la arcilla, o dicho de otra manera, con la formación de una fase vítrea. Estas modificaciones estructurales pueden justificar la caída de superficie específica registrada [13, 14, 22]. En la Figura 4A.1.7 se presentan unas micrografías que reflejan las modificaciones estructurales que experimenta la caolinita como consecuencia de ser sometido a distintos tratamientos térmicos [14].

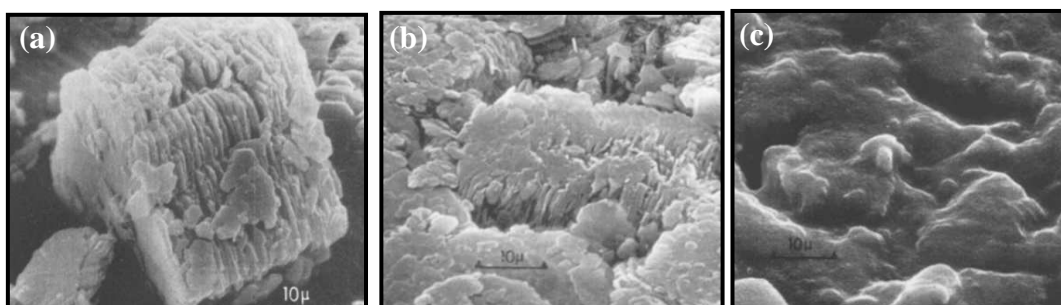


Fig. 4A.1.7 Micrografías obtenidas mediante SEM correspondientes a un caolín tratado térmicamente a distintas temperaturas (a) Caolín original, (b) caolín tratado a 400 ° C y (c) caolín tratado a 1350 ° C [14].

Inicialmente, cabría pensar que la pérdida de superficie específica que experimentan las arcillas como consecuencia de ambos tratamientos térmicos pudiera repercutir negativamente en la reactividad de los mismos, no obstante, la generación de una fase amorfa compensa, desde el punto de vista de la reactividad, la disminución de la superficie específica, tal y como se verá más adelante.

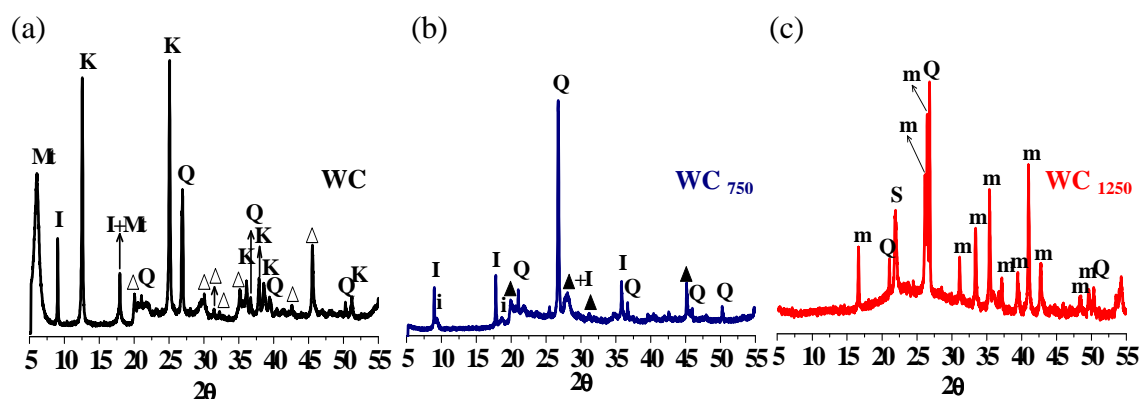
Cabe destacar que la superficie específica del feldespato potásico aumenta ligeramente como consecuencia de dicho tratamiento. En este caso, lo más probable es que el aumento observado tenga su origen en la molienda a la que fue sometido en material tras ser tratado a una temperatura de 1250 ° C.

4A.1.4 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

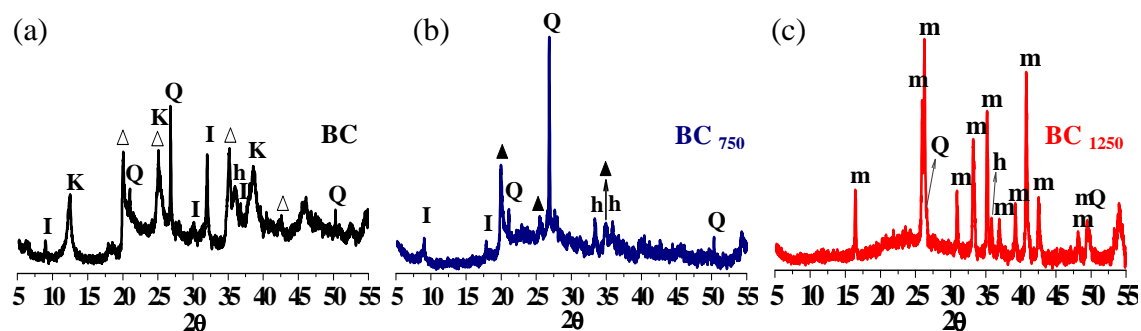
Pese a que todos los aluminosilicatos empleados presentan una composición química muy similar, es muy importante identificar la forma mineral en que se encuentran los elementos químicos que componen estos materiales. Con tal fin, se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 4A.1.8 se presentan los difractogramas generados por las arcillas empleadas así como los difractogramas que generan estos mismos materiales tras ser sometidas a los distintos tratamientos térmicos mencionados con anterioridad.

Los difractogramas generados por las arcillas WC, BC y RC ponen de manifiesto que dichos materiales presentan una composición mineralógica muy similar, de manera que todas ellas están constituidas mayoritariamente por cuarzo, caolinita, illita y moscovita.

A: Arcilla blanca WC



B: Arcilla ball clay BC



C: Arcilla roja RC

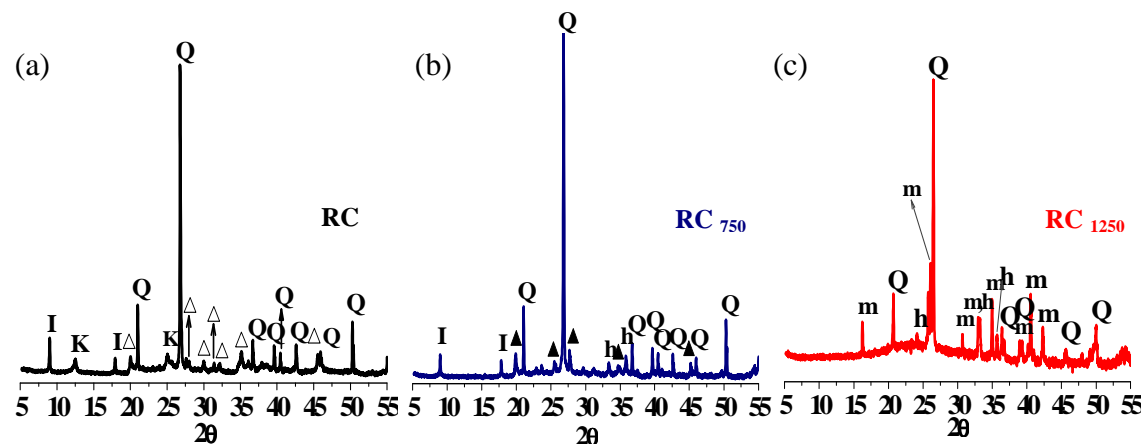


Fig. 4A.1.8. Difractogramas generados por las arcillas (A)WC, (B) BC y (C) RC (a) antes y después de ser sometidas a una temperatura de (b) 750 ° C durante cinco horas y (c) 1250 ° C durante una hora.

Leyenda: *Mt*: Montmorillonita ($MgAl_2Si_5O_{14} \times H_2O$); *K*: Caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), *I*: Illita ($((K,H_3O)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2)$), *i*: Montmorillonita deshidroxilada; *Q*: Cuarzo (SiO_2), *h*: Hematite (Fe_2O_3), Δ : Moscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$), \blacktriangle : Moscovita deshidroxilada ($KAl_3Si_3O_{11}$), *m*: mullita ($Al_4Si_{1.2}O_{9.6}$), *S*: Silicato sódico potásico ($Na_{1.3}K_{0.7}Si_2O_5$).

La arcilla WC también presenta entre sus fases mineralógicas montmorillonita, filosilicato del grupo de las esmectitas previamente detectado en este material mediante DSC. Cabe destacar que, mediante XRD, no se detecta la presencia de halloysita en la arcilla BC, fase constituyente de esta arcilla según los resultados obtenidos mediante DSC (ver Apartado 4A.1.1). Esta discrepancia puede ser debida a que, o bien la cantidad de halloysita es muy pequeña y/o a que esta fase no es del todo cristalina, lo que dificultaría su detección mediante XRD.

Comparando los difractogramas generados por las tres arcillas, resulta evidente que la arcilla BC es menos cristalina que las arcillas WC y RC. En particular, se aprecia que los picos de difracción de la caolinita presente en la arcilla BC son sensiblemente más anchos y están peor definidos que en las otras dos arcillas estudiadas, lo que evidencia una menor cristalinidad de la caolinita presente en esta arcilla. Este dato resulta interesante desde el punto de vista de la reactividad de este material ya que, según Kakali et al. [7], caolinitas menos cristalinas dan lugar a metacaolinitas más desordenadas y por lo tanto, más reactivas.

Aparentemente, puesto que no se ha realizado estudio cuantitativo alguno, la arcilla roja RC, tiene un mayor contenido en cuarzo que las arcillas BC y WC, lo cual, resulta interesante puesto que el cuarzo no reacciona de manera significativa bajo las condiciones que gobiernan el proceso de activación alcalina lo que, probablemente, podría repercutir negativamente en la eficaz activación alcalina de este material.

Si ahora se comparan los difractogramas anteriormente descritos con los difractogramas que generan estos mismos materiales tras ser sometidos a una temperatura de 750 ° C durante cinco horas, es evidente que, durante dicho proceso, han tenido lugar cambios estructurales importantes. Estos cambios no son tan evidentes para el caso de la arcilla roja RC dada la intensidad de los picos de difracción del cuarzo.

El primer punto a destacar es la desaparición de los picos de difracción asociados con la caolinita, lo cual, pone de manifiesto la pérdida de cristalinidad que experimenta esta fase como consecuencia del proceso de deshidroxilación y la consecuente formación de

metacaolinita. La formación de la metacaolinita se pone de manifiesto con la aparición en el difractograma de un halo en el intervalo de valores de 2θ comprendido entre 20° y 30° aunque, tal y como se ha comentado con anterioridad, la elevada intensidad de los picos de difracción del cuarzo dificulta la diferenciación de dicha fase.

Los picos de difracción característicos de la montmorillonita presente en la arcilla WC también desaparecen totalmente tras ser sometida a 750°C . La deshidroxilación de la montmorillonita da lugar a la formación de una fase (i) con una estructura similar a la de la illita que se caracteriza por presentar dos picos de difracción característicos en torno a 9.1° y 18.5° [9]. La moscovita no sufre, en apariencia, un colapso estructural tan brusco como el que experimentan la caolinita o la montmorillonita por efecto de la temperatura (750°C), si bien, en los difractogramas generados por las arcillas deshidroxiladas se constató que los picos de difracción característicos de esta fase se encontraban ligeramente desplazados hacia valores menores de 2θ . Estos picos de difracción encajan bien con la moscovita deshidroxilada, descrita en la ficha JCPDS 46-0741 (ver Apéndice I).

Tanto la illita como el cuarzo permanecen aparentemente inalterados como consecuencia de la temperatura (750°C), no obstante, es interesante destacar que la illita también pierde agua estructural al alcanzar una temperatura comprendida entre los $[450 - 550]^\circ\text{C}$ y dicha pérdida continúa produciéndose de manera gradual hasta alcanzar la temperatura de fusión [5]. No obstante, la pérdida del agua estructural de la illita no parece tener un efecto significativo en la cristalinidad de dicha fase puesto que los picos de difracción característicos de esta fase pueden ser diferenciados con claridad en los difractogramas generados por las arcillas tras ser sometidos a 750°C durante 5 horas.

El aumento de la temperatura del tratamiento térmico hasta alcanzar 1250°C también conlleva modificaciones importantes en la naturaleza de las arcillas estudiadas. A la vista de los difractogramas obtenidos, el primer punto a destacar es la cristalización de mullita en todas y cada una de las arcillas estudiadas. Aparentemente, la cantidad de mullita que cristaliza en las arcillas WC y BC es sensiblemente superior a la cantidad de mullita que cristaliza en la arcilla RC, hecho que puede estar relacionado con la cantidad de caolinita presente en las arcillas originales. La mullita presente en los tres materiales obtenidos tiene

su origen en los distintos filosilicatos presentes en las arcillas estudiadas (principalmente caolinita), por lo que, cabe esperar un mayor contenido de mullita en aquellas arcillas con un mayor contenido de caolinita.

Junto con la cristalización de la mullita, también se detecta la presencia de un halo característico de fases carentes de orden estructural comprendido entre valores de 2θ de 20° y 30° aproximadamente. Esta fase ha de estar compuesta mayoritariamente por la sílice amorfa resultante de la segregación parcial de la sílice presente en la metacaolinita y la formación de mullita.

Por último, cabe destacar que en todos los difractogramas generados por los materiales tratados a una temperatura de 1250°C , se detecta cuarzo. La persistencia del cuarzo en estos materiales indica que la temperatura de trabajo no es lo suficientemente elevada como para que dicha fase funda.

En la Figura 4A.1.9 quedan recogidos los difractogramas generados por el feldespato potásico antes y después del tratamiento térmico a la temperatura de 1250°C .

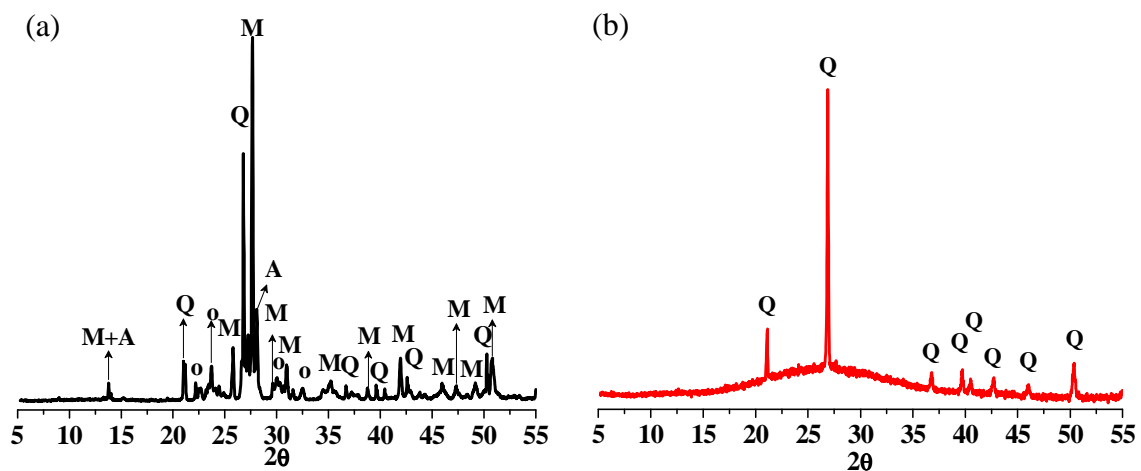


Fig. 4A.1.9 Difractogramas generados por el feldespato potásico (a) antes y (b) después de ser sometido a una temperatura de 1250°C respectivamente.

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2)-JCPDS 850-798, M: Microclina (KAlSi_3O_8)-JCPDS 19-0932, o: Ortoclasa (KAlSi_3O_8)- JCPDS 86-0438, A:Albita ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$)- JCPDS 76-0897.

A la vista del difractograma generado por el feldespato potásico (Fig. 4.1.9 a), queda patente que la fase mineralógica mayoritaria de este aluminosilicato es la microclina, aunque también se detectan otras fases cristalinas tales como el cuarzo, la ortoclasa (polimorfo de la microclina) o incluso, la albita. La elevada cristalinidad de este aluminosilicato desaparece casi totalmente cuando es sometido a una temperatura de 1250 ° C tal y como refleja el difractograma de la Figura 4A.1.9 (b). Dicho difractograma pone de manifiesto que todas las fases mineralógicas presentes en este aluminosilicato, a excepción del cuarzo, funden dando lugar a una fase vítrea.

El grado de vitrificación de este material, en comparación con el alcanzado al someter a las arcillas WC, BC y RC a la misma temperatura (1250 ° C), es muy superior. Esto es debido a que el feldespato potásico es más rico en álcalis que las arcillas empleadas y estos elementos facilitan la fusión del material [23], tal y como se verá con más detalle en el Capítulo 6 de esta memoria de tesis. Por otro lado, el contenido de aluminio del feldespato potásico es considerablemente inferior al de las arcillas investigadas por lo que la cristalización de mullita, no está favorecida.

4A.1.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: FTIR

Una vez conocidas las fases mineralógicas que constituyen cada uno de los aluminosilicatos empleados, se procedió a la caracterización de los mismos desde un punto de vista microestructural por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica no sólo posibilita el estudio de los tipos de enlaces que componen estos materiales, sino que además, permite apreciar, con gran nitidez, los cambios estructurales que ocurren como consecuencia de los tratamientos térmicos a los que han sido sometidos.

Los resultados obtenidos tras estudiar las arcillas WC, BC y RC mediante FTIR (Fig. A4.1.10 a) revelan, una vez más, la enorme similitud existente entre dichos materiales variando, básicamente, la abundancia o el grado de cristalinidad de las fases que las componen.

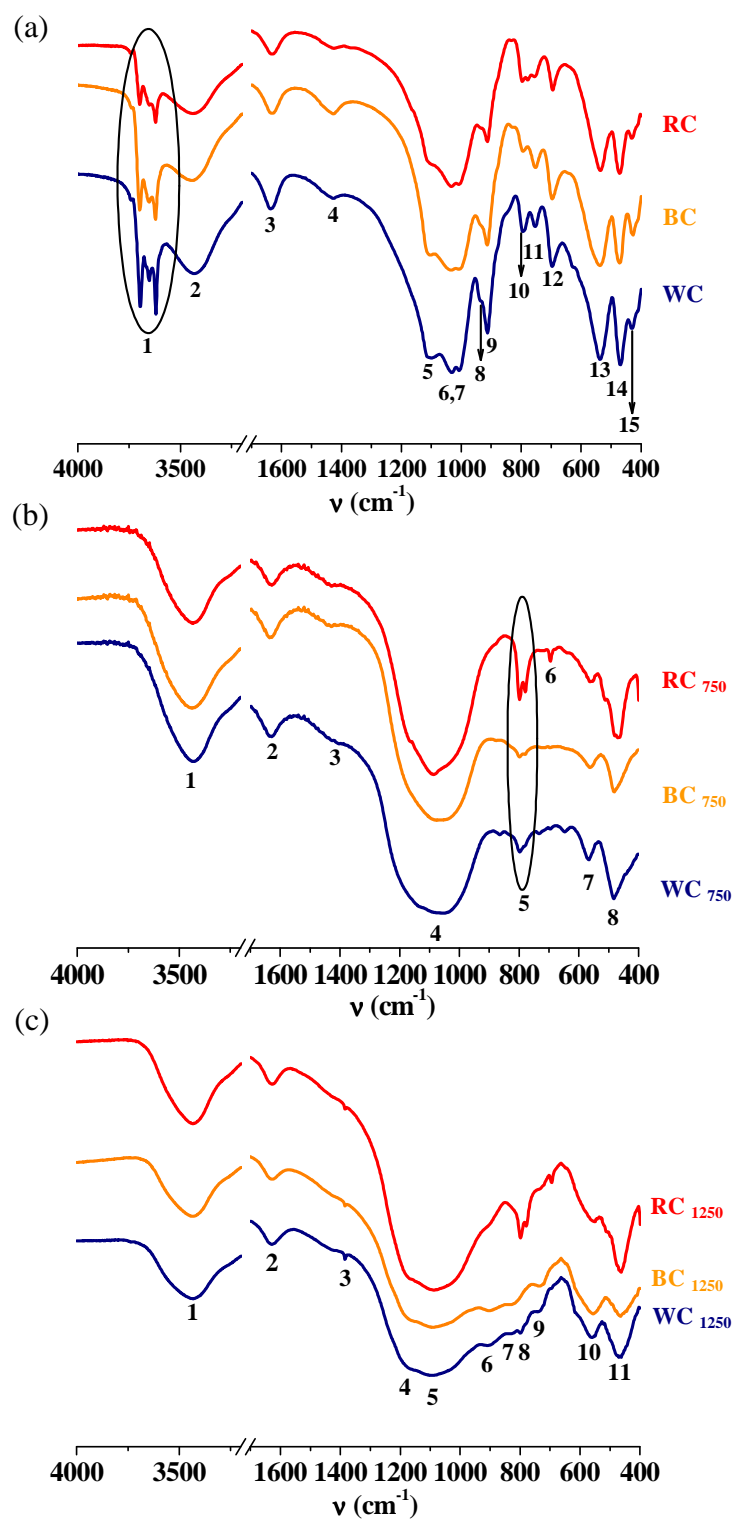


Fig. 4A.1.10 Espectros FTIR de las arcillas WC, BC y RC (a) antes del tratamiento térmico y después de ser sometidas a una temperatura de (b) 750 °C durante 5 horas y (c) 1250 °C durante 1 hora.

Los espectros generados por las tres arcillas presentan un conjunto de bandas centradas en el intervalo de frecuencias comprendido entre $[3700 - 3600] \text{ cm}^{-1}$ (grupo de bandas denominado como 1). Estas bandas de vibración son generadas por los enlaces $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{—OH}$ de la capa octaédrica de la caolinita y la montmorillonita, para el caso concreto de la arcilla blanca WC. En este intervalo espectral, también deberían detectarse las bandas de absorción $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{—OH}$ de la illita ($v_{\text{Teórico}} = 3620 \text{ cm}^{-1}$) y la moscovita ($v_{\text{Teórico}} = 3663, 3645$ y 3624), fases cristalinas detectadas previamente en estos materiales mediante XRD pero, muy probablemente, se encuentran solapadas con las bandas anteriormente identificadas. Las bandas de absorción 8 y 9, localizadas en torno a 930 cm^{-1} y 915 cm^{-1} , también son características de la vibración de los enlaces $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{—OH}$ de los minerales de la arcilla [24-28].

Las bandas centradas en torno a 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (bandas 2 y 3) se corresponden, respectivamente, con la vibración de tensión y deformación de los enlaces H—O del agua no estructural presente en estos materiales y la banda centrada a una frecuencia de $1400\text{-}1440 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente (banda 4), se asocia con la vibración de tensión de los enlaces C—O de los carbonatos [24,25]. En este caso particular, cabe destacar que la intensidad de la banda asociada con la presencia de carbonatos en estos materiales tiene una intensidad muy baja, lo que indica que el porcentaje de carbonatos en los mismos es bajo. Esta observación es importante puesto que implica que el tratamiento térmico de estos materiales no va acompañado de emisiones significativas de CO_2 a la atmósfera.

En torno a 1150 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , aparece un conjunto de bandas de absorción solapadas y considerablemente intensas. Este rango de frecuencias es característico de la vibración de los enlaces T—O y Si—O—T ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). Más concretamente, la banda situada a mayor frecuencia ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, banda 5) se asocia con la vibración de tensión de los enlaces T—O presentes en cada una de las fases silicoaluminosas que componen estos materiales tales como la caolinita ($v_{\text{Teórico}} \approx 1100 - 1114 \text{ cm}^{-1}$), la illita ($v_{\text{Teórico}} \approx 1080 \text{ cm}^{-1}$) o la moscovita ($v_{\text{Teórico}} \approx 1068 \text{ cm}^{-1}$) [25].

Las dos bandas situadas a menores frecuencias ($\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$; bandas 6 y 7 respectivamente) son características de la vibración de deformación de los enlaces Si—O—Si y Si—O—Al, respectivamente. La frecuencia a la que aparecen estas bandas concuerda bien con las frecuencias de vibración atribuidas a la vibración de estos enlaces en el caso de la caolinita ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1032$ y 1008 cm^{-1} respectivamente) y de la illita ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1028$ y 1006 cm^{-1} respectivamente) [25]. No obstante, debido al solapamiento existente entre las bandas de absorción que generan las múltiples fases mineralógicas que componen la arcilla, no es posible diferenciar, de manera específica, las frecuencias a las que se produce la vibración de los enlaces de cada una de estas fases, únicamente se puede especificar el tipo de enlace que genera dicha banda.

Las bandas 11, 12 y 13, centradas en torno a 755.5 cm^{-1} , 690.0 cm^{-1} y 536.7 cm^{-1} , son características de la vibración de los enlaces Si—O—Al, aunque la banda situada en torno a 690 cm^{-1} también puede encontrar su origen en la vibración de los enlaces Si—O del cuarzo [24, 25]. La banda número 10, situada a una frecuencia de $\sim 796.0 \text{ cm}^{-1}$, es característica de la vibración de los enlaces Si—O del cuarzo, fase mineralógica presente en todas las arcillas, pero solo en el caso de la arcilla roja RC, se pueden detectar las dos bandas de absorción que componen el doblete característico del cuarzo ($\sim 796.0 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 779.0 \text{ cm}^{-1}$) [24, 25]. Las bandas 14 y 15, situadas en torno a 460 cm^{-1} y 430 cm^{-1} también son características de la vibración de los enlaces Si—O de esta fase.

Comparando ahora los espectros FTIR anteriormente descritos con los espectros FTIR que generan las arcillas tras ser sometidas a una temperatura de 750°C durante 5 horas (Fig. 4A.1.10 b), queda patente la pérdida de cristalinidad que experimentan estos materiales dada la reducción en el número de bandas registradas y el aumento en la anchura de las mismas. A la vista de los espectros generados por las arcillas WC₇₅₀, BC₇₅₀ y RC₇₅₀, el primer punto a destacar es la desaparición de las señales asociadas con la vibración de los enlaces Al^(VI)—OH (bandas 1, 8 y 9 en los espectros de la Fig. 4A.1.10 a) como consecuencia de la deshidroxilación de los minerales de la arcilla. La desaparición de estas bandas pone de manifiesto que dicho proceso se ha completado [29, 30].

En torno a 1100 cm^{-1} (banda 4) aparece una banda considerablemente ancha e intensa en la que se encuentran solapadas las bandas de absorción debidas a la vibración de los enlaces T—O y Si—O—T de las fases silicoaluminosas presentes en estos materiales incluida la metacaolinita, fase silicoaluminosa generada como consecuencia del proceso de deshidroxilación de la caolinita [29, 30]. La banda 7, centrada en torno a $564 - 565\text{ cm}^{-1}$, tiene su origen en la vibración de los enlaces Si—O—Al.

Tras el proceso de deshidroxilación, sí se pueden diferenciar, en todos los espectros registrados, las dos bandas que componen el doblete característico del cuarzo (banda 5) y una banda, centrada a menores frecuencias (banda 8; $460 - 480\text{ cm}^{-1}$), característica de la vibración de los enlaces Si—O. Para el caso de la arcilla RC, se detecta otra banda adicional centrada en torno a 690 cm^{-1} y asociada, igualmente, con la vibración de los enlaces Si—O del cuarzo.

Las bandas 1 y 2 se asocian con la vibración de los enlaces O—H del agua libre presente en estos materiales que tiene su origen en la ganancia de humedad con posterioridad a su deshidroxilación. La banda centrada en torno a 1400 cm^{-1} es característica de la vibración de los enlaces C—O de los carbonatos [25].

Al comparar los espectros anteriormente descritos con los generados por las arcillas tras ser sometidas a una temperatura de 1250°C durante una hora (Fig. 4A.1.10 c) se observan modificaciones significativas en el perfil de los mismos, especialmente para el caso de las arcillas WC₁₂₅₀ y BC₁₂₅₀ (espectros azul y naranja respectivamente). En ambos espectros aparecen una serie de bandas de absorción centradas en torno a 1173.3 cm^{-1} , 902.7 cm^{-1} , 824 cm^{-1} y 733.8 cm^{-1} y 561.4 cm^{-1} (bandas 4, 6, 7, 9 y 10). Las frecuencias a las que aparecen estas señales son características de la mullita [30, 31], fase mineralógica detectada previamente en estos materiales mediante XRD. En el caso de la arcilla RC₁₂₅₀ (espectro rojo) estas bandas de absorción no se detectan o son difícilmente diferenciables, lo que pone de manifiesto que la cantidad de mullita que cristaliza en este material es considerablemente menor que en las arcilla WC y BC, tal y como se ha constatado previamente mediante XRD. En este material se vuelve a detectar la presencia del doblete característico de la vibración de los enlaces Si—O del cuarzo (banda 8), doblete que no

aparece en el espectro FTIR de la arcilla BC₁₂₅₀ y del que únicamente se detecta una señal aguda de muy baja intensidad en la arcilla WC₁₂₅₀.

La banda 5, centrada en torno a 1093.2 cm⁻¹, tiene su origen en la vibración de los enlaces T—O de la fase silicoaluminosa vítrea generada durante el tratamiento térmico y de los enlaces Si—O del cuarzo. La banda 11 (~ 470.7 cm⁻¹), al igual que en los casos anteriores, se podría asignar a la vibración de los enlaces Si—O de las fases mineralógicas que componen estos materiales [25, 29, 30].

Por último, cabe destacar la ausencia casi total de carbonatos en estos materiales (banda 3) como consecuencia del tratamiento térmico al que fueron sometidos. Al igual que en el caso anterior, las bandas de absorción 1 y 2 se asocian con el agua no estructural presente en estos materiales y cuyo origen ha de hallarse en la ganancia de humedad.

En la Fig. 4A.1.11 quedan recogidos los espectros FTIR del feldespato potásico antes y después de ser sometido a una temperatura de 1250 °C durante una hora.

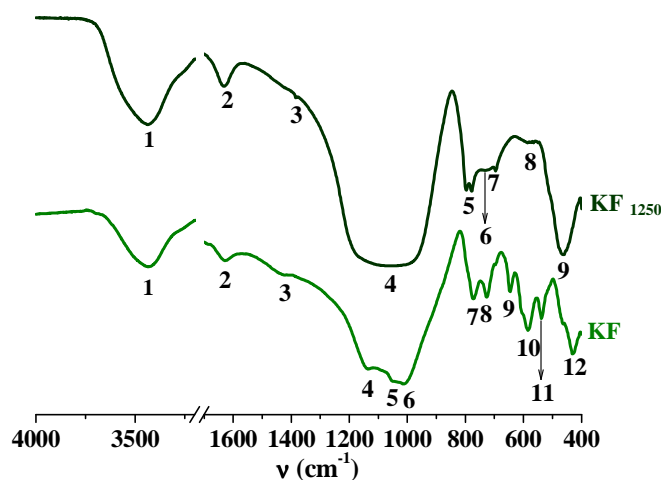


Fig. 4A.1.11 Espectros FTIR del feldespato potásico antes (espectro verde claro) y después de ser sometido a una temperatura de 1250 °C durante 1 hora (espectro verde oscuro).

Al igual que para el caso de los materiales anteriormente descritos, el espectro de este aluminosilicato (Fig. 4A.1.11) presenta dos bandas en torno a 3437 y 1628 cm⁻¹. Dichas bandas son generadas, respectivamente, por la vibración de tensión y deformación de los

enlaces H—O del agua presente en este material. Así mismo, la banda de baja intensidad centrada en torno a 1421 cm^{-1} se asocia con la vibración de los enlaces C—O de los carbonatos [24, 25].

La banda centrada en 1135 cm^{-1} (banda 4) es característica de vibración de tensión de los enlaces T—O (T=Si, Al) de los aluminosilicatos, más concretamente y según la frecuencia a la que aparece, se podrían asignar a la vibración de los enlaces T—O de las fases mineralógicas microclina ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1128\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$), fase mineralógica principal de este aluminosilicato y a la ortoclasa ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1128\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$). A frecuencias ligeramente inferiores se pueden distinguir dos señales relativamente diferenciadas; una en torno 1048 cm^{-1} (banda 5) y otra en torno a 1012 cm^{-1} (banda 6). Ambas señales son generadas por la vibración de los enlaces Si—O—Si y Si—O—Al de la albita ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1045\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Teórico}} \approx 1010\text{ cm}^{-1}$ respectivamente) [24, 25]. La vibración de los enlaces Si—O—T de la microclina ocurre a frecuencias ligeramente superiores ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 1085\text{ cm}^{-1}$) [24, 25] pero, debido a las múltiples fases silicoaluminosas que componen este material y al solapamiento de bandas de absorción que esto conlleva, no es posible distinguir dichas señales. Sí se detecta, por el contrario, el doblete característico que genera la vibración de deformación de los enlaces Si—O—T de dicha fase. Las dos bandas que componen dicho doblete están situadas en 773.1 y 726.8 cm^{-1} aproximadamente (bandas 7 y 8). Nuevamente, la banda que aparece a mayor frecuencia se asocia con la vibración de los enlaces Si—O—Si ($\nu_{\text{Teórico microclina}} \approx 772\text{-}773\text{ cm}^{-1}$) y la que aparece a frecuencias menores a los enlaces Si—O—Al ($\nu_{\text{Teórico microclina}} \approx 728\text{-}730\text{ cm}^{-1}$) [24, 25].

En el intervalo de frecuencias comprendido entre 800 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , aparecen las bandas de vibración “*pseudolattice*” [38, 39]. Estas bandas están relacionadas con la vibración de los enlaces de unión entre los tetraedros de sílice y alúmina que componen este tipo de materiales y su mayor o menor intensidad, está relacionada con el grado de cristalinidad del material. En el caso de los aluminosilicatos con estructura tipo “armazón” o tectosilicatos (feldespatos, feldespatoides y zeolitas), los tetraedros de silicio y aluminio se unen formando anillos, ya sean dobles o sencillos, compuestos por varios eslabones. Dependiendo de la frecuencia específica a la que aparezcan las bandas “*pseudolattice*” podremos saber, por lo tanto, si las unidades estructurales secundarias (SBU) que integran

estos materiales están constituidas por anillos de 6, 4 o 3 eslabones o si dichos anillos son dobles o sencillos [32-34]. Más concretamente, las bandas 9 y 10, situadas en 646 y 605 cm^{-1} aproximadamente, podrían asignarse a las vibraciones *pseudolattice* de los anillos de cuatro y seis eslabones respectivamente [32-34].

La banda situada en torno a 584.5 cm^{-1} (banda 11), tiene su origen en la vibración de los enlaces Al—O presentes en la microclina ($v_{\text{Teórico}} \approx 584\text{cm}^{-1}$) aunque, muy posiblemente, presenta una cierta contribución de la vibración de esos mismos enlaces presentes en la albita ($v_{\text{Teórico}} \approx 590\text{ cm}^{-1}$) y la ortoclasa ($v_{\text{Teórico}} \approx 590\text{-}586\text{ cm}^{-1}$). Al igual que en los casos anteriores, la banda de absorción centrada en torno a 460 cm^{-1} es debida a la vibración de los enlaces Si—O [24, 25].

Cuando el feldespató potásico se somete a una temperatura de 1250 ° C durante una hora, el espectro de absorción infrarroja del mismo cambia considerablemente (Fig. 4A.1.11 b). Tras dicho tratamiento térmico, desaparecen las bandas de absorción características de las fases microclina, albita y ortoclasa e igualmente, se observa un incremento considerable de la anchura de la señal asociada con la vibración de los enlaces T—O (T = Si, Al) lo que evidencia la pérdida de cristalinidad que experimenta este material como consecuencia de dicho proceso (banda 4). En este caso, debido a la reducción en el número de bandas de vibración, se pueden diferenciar algunas de las bandas características del cuarzo como son el doblete característico de dicha fase centrado en torno a 790 y 770 cm^{-1} (5) y las bandas a 693.0 cm^{-1} y 460 cm^{-1} (bandas 7 y 9) [24, 25]. Las bandas 6 y 8, centradas a una frecuencia aproximada de 728.7 cm^{-1} y 582.6 cm^{-1} respectivamente, podrían asociarse con la vibración de los enlaces Si—O—Al de la fase silicoaluminosa vítrea generada.

4A.1.6 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL: MAS NMR

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras estudiar cada uno de los aluminosilicatos investigados mediante la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear con ángulo de giro mágico (MAS NMR). Esta técnica posibilita el estudio directo de los núcleos ^{27}Al y ^{29}Si , lo cual, aporta información muy valiosa en lo referente al estado de coordinación del aluminio, el grado de polimerización del silicio y al entorno químico

de dichos núcleos. Todos estos factores no sólo influyen en el comportamiento de los aluminosilicatos ante el proceso de activación alcalina sino que además, condicionan las propiedades finales de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos.

4A.1.6.1 ^{27}Al MAS NMR

En las Figuras 4A.1.12, 4A.1.13 y 4A.1.14 quedan recogidos los espectros ^{27}Al MAS NMR generados por las arcillas WC, BC y RC y los espectros generados por estos mismos materiales tras ser sometidos a los distintos tratamientos térmicos establecidos. En la Tabla 4A.1.4 se recogen, a modo de resumen, los desplazamientos químicos a los que aparece cada una de las señales de resonancia registradas.

Los espectros recogidos en la Fig. 4A.1.12 ponen de manifiesto que casi la totalidad del aluminio presente en las arcillas estudiadas está en coordinación octaédrica, puesto que todos los espectros exhiben una señal de resonancia principal centrada en torno a $[0 - 2]$ ppm, desplazamiento químico característico del núcleo de aluminio con dicho estado de coordinación ($\delta \text{Al (VI)}_{\text{Teórico}} \approx [(-10) - 20 \text{ ppm}]$) [35, 36].

En todos los casos se detectan, además, dos señales de menor intensidad, solapadas y centradas a mayores desplazamientos químicos; $[56 - 58]$ ppm y $[68.0 - 70.0]$ ppm (ver Tabla 4A.1.4). El intervalo espectral en el que aparecen estas señales revela la presencia de una pequeña cantidad de aluminio tetraédricamente coordinado en las tres arcillas estudiadas ($\delta \text{Al (IV)}_{\text{Teórico}} \approx [50 - 80 \text{ ppm}]$) [35-40]. Más concretamente, dado el desplazamiento químico específico al que aparecen centradas ambas señales, se puede constatar que son producidas por el aluminio tetraédricamente coordinado presente en las fases montmorillonita e illita [39-43]. Ambas fases mineralógicas están compuestas fundamentalmente por aluminio en coordinación octaédrica pero, en estos filosilicatos, a diferencia de lo que ocurre en la caolinita, se pueden dar sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica del Si^{4+} por Al^{3+} , lo que justifica la presencia de señales de resonancia correspondientes al aluminio en coordinación tetraédrica. Por último, las señales denominadas como “SSB” (del inglés; *Spinning Side Bands*), se corresponden con las bandas laterales de rotación [35, 36].

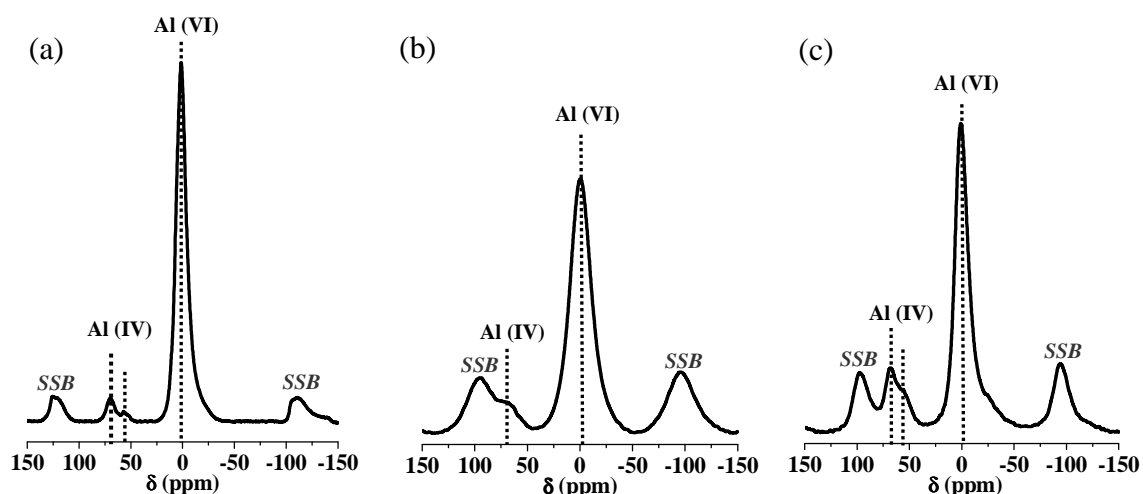


Fig. 4A.1.12 Espectros ^{27}Al MAS NMR de las arcillas (a) WC, (b) BC y (c) RC.

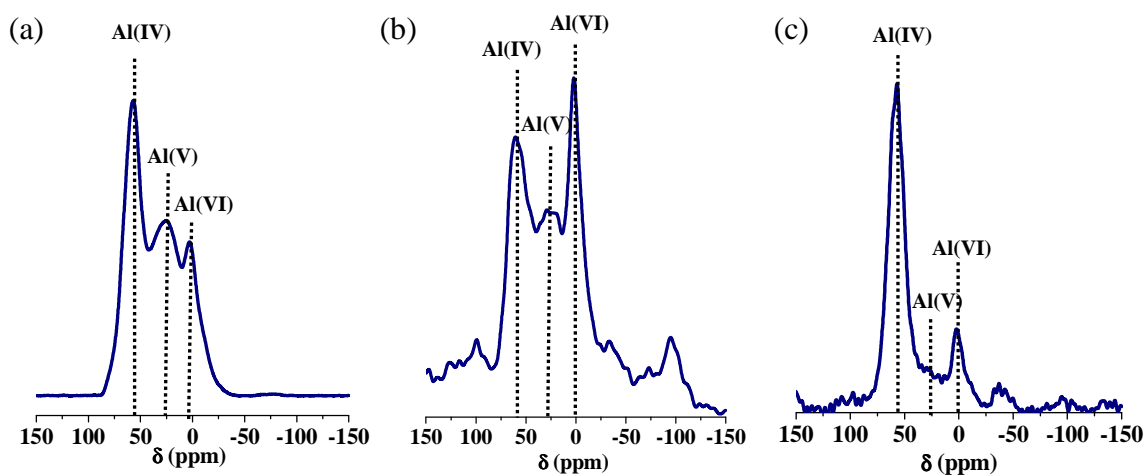


Fig. 4A.1.13 Espectros ^{27}Al MAS NMR de las arcillas (a) WC_{750} , (b) BC_{750} y (c) RC_{750} .

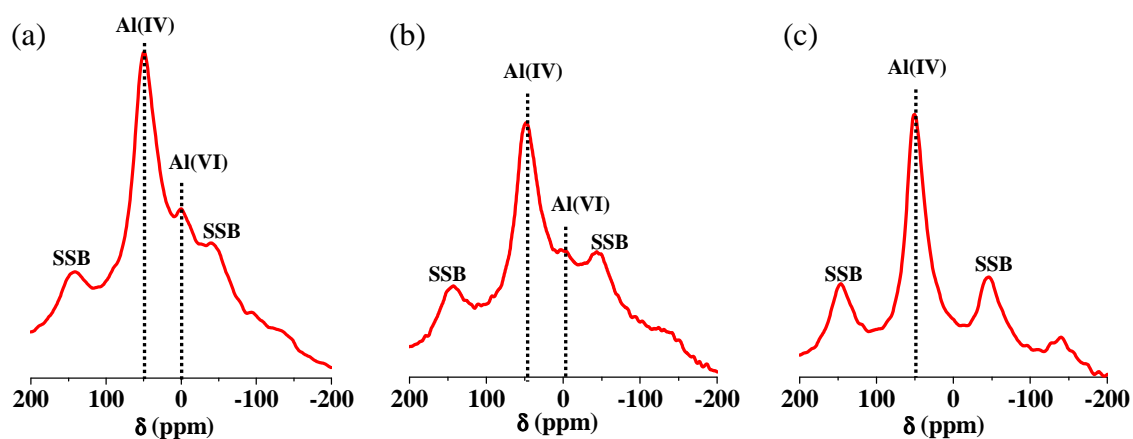


Fig. 4A.1.14 Espectros ^{27}Al MAS NMR de las arcillas (a) WC_{1250} , (b) BC_{1250} y (c) RC_{1250} .

Tabla 4A.1.4 Desplazamientos químicos ^{27}Al MAS NMR de las arcillas WC, BC y RC antes y después de ser sometidas a una temperatura de 750 ° C durante 5 horas y 1250 ° C durante 1 hora.

	Desplazamiento químico δ (ppm)		
	Al (IV)	Al (V)	Al (VI)
WC	56.5, 70.0	--	1.5
WC₇₅₀	56.9	25.2	3.1
WC₁₂₅₀	49.3	--	-1.1
BC	58.2, 71.9	--	-0.5
BC₇₅₀	61.0	25.9	2.3
BC₁₂₅₀	47.8	--	1.1
RC	57.1, 68.5	--	0.8
RC₇₅₀	57.0	27.5	2.0
RC₁₂₅₀	50.4	--	--

Si se analizan ahora los espectros ^{27}Al MAS NMR generados por las arcillas deshidroxiladas a una temperatura de 750 ° C durante 5 horas (Fig. 4A.1.13,) quedan patentes las modificaciones estructurales que experimentan estos materiales como consecuencia de la temperatura. Mientras que en las arcillas originales el aluminio está principalmente en coordinación octaédrica, los espectros de estas mismas arcillas tras el proceso de deshidroxilación, revelan la presencia de aluminio en tres estados de coordinación diferentes: tetraédrico, pentaédrico y octaédrico [41, 42, 44-48]. El aluminio octaédrico resuena en el intervalo de desplazamientos químicos comprendido entre [(-10) — 20] ppm, el aluminio pentaédrico en el intervalo de frecuencias comprendido entre [25 — 40] ppm y el aluminio en coordinación tetraédrica aparece en desplazamientos químicos comprendidos en el intervalo [50 — 80] ppm (ver Tabla 4A.1.4). El cambio en el estado de coordinación del aluminio presente en estos materiales tiene su origen en la pérdida de los grupos OH^- (bajo la forma de agua estructural) del aluminio presente en la capa octaédrica de los filosilicatos como consecuencia de la temperatura. El proceso de deshidroxilación provoca un colapso de la estructura laminar de estos materiales y consecuentemente, el cambio en el estado de coordinación del aluminio. Este proceso se traduce en una pérdida de cristalinidad que queda reflejada en la anchura de las señales registradas en comparación con la de aquellas generadas por las arcillas de partida.

Esta modificación en el estado de coordinación del aluminio ocurre en las tres arcillas investigadas, sin embargo, comparando los espectros generados por cada una de las arcillas

deshidroxiladas se observa que la proporción de Al(IV), Al(V) y Al(VI) varía significativamente de una a otra, es decir, pese a su naturaleza común, estos tres materiales presentan diferencias estructurales significativas lo cual, tal y como se verá más adelante, va a tener una repercusión importante sobre la reactividad de las mismas.

En el caso de la arcilla WC₇₅₀ (Fig. 4A.1.13 a), la intensidad relativa de cada una de las señales asociadas con los tres estados de coordinación del aluminio revela que en este material, dicho núcleo está en coordinación tetraédrica y pentaédrica mayoritariamente a expensas del aluminio en coordinación octaédrica. La arcilla RC₇₅₀ (Fig. 4A.1.13 c) exhibe un predominio claro de aluminio tetraédricamente coordinado aunque en este caso particular, el aluminio en coordinación pentaédrica es apenas perceptible salvo por la presencia de un pequeño hombro situado en torno a 27.5 ppm. La arcilla BC₇₅₀ (Fig. 4A.1.13 b), por el contrario, exhibe una proporción de aluminio en coordinación octaédrica importante aunque, al igual que en los casos anteriores, la contribución al espectro de las señales asociadas con el Al (IV) y el Al (V) es significativa.

El hecho de que el aluminio presente en estos materiales exhiba un estado de coordinación u otro, es relevante con vistas a la futura activación alcalina de estos materiales. Estudios al respecto han confirmado que, para el caso de la ceniza volante y el metacaolín, el aluminio en coordinación tetraédrica y pentaédrica reacciona rápidamente en medios fuertemente alcalinos mientras que el aluminio en coordinación octaédrica (asociado con la mullita para el caso de la ceniza volante o la illita y la moscovita para el caso de las arcillas) apenas se ve alterado bajo las condiciones que generalmente rigen el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos [49]. Este tema se abordará en profundidad durante el estudio de los cementos alcalinos elaborados a partir de todos y cada uno de los aluminosilicatos investigados.

En la Fig. 4A.1.14 quedan recogidos los espectros ²⁷Al MAS NMR de las arcillas WC₁₂₅₀, BC₁₂₅₀ y RC₁₂₅₀. El primer punto a destacar, es la presencia de una señal principal de considerable anchura y localizada en torno a 50.0 ppm (ver Tabla 4A.1.4), desplazamiento químico característico del aluminio tetraédricamente coordinado. Tanto la anchura de la señal observada como el desplazamiento de la misma hacia menores valores de δ con

respecto a la señal correspondiente al Al (IV) presente en los materiales tratados a una temperatura de 750 ° C, sugiere la formación de una fase vítrea en la que el aluminio está en coordinación tetraédrica y rodeado por cuatro tetraedros de sílice [37,41]. Por otro lado, el estudio realizado mediante XRD, reveló la presencia de mullita en todas las arcillas tratadas a la temperatura de 1250 ° C (ver Fig. 4A.1.8 A, B y C, difractogramas c). El espectro ^{27}Al MAS NMR de la mullita presenta dos señales centradas en torno a [66 — 60] ppm y [(-10) — 10] ppm asociadas con el aluminio en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente [36, 36, 41, 44-50]. No obstante, los desplazamientos químicos teóricos reportados en la bibliografía pueden variar ligeramente en función de las condiciones de síntesis de esta fase, de la relación Si/Al de la misma, etc. En el caso que nos ocupa, no es posible diferenciar la banda asociada con el aluminio tetraédrico de la mullita dado el solapamiento existente en la región espectral característica del aluminio con tal estado de coordinación aunque sí se puede diferenciar una señal centrada en torno a 0 ppm que podría asociarse con el Al (VI) de dicha fase. Esta última señal no se observa en el espectro generado por la arcilla RC₁₂₅₀, lo que puede ser debido a la menor cantidad de mullita que cristaliza en este material como consecuencia de la temperatura tal y como se observó mediante XRD (ver Fig. 4A.1.8. C, c).

Los espectros ^{27}Al MAS NMR del feldespato potásico antes y después de ser tratado térmicamente a 1250 ° C quedan recogidos en la Figura 4A.1.15. Los feldespatos, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos, se caracterizan por presentar una estructura tridimensional tipo armazón en la que tanto el silicio como el aluminio están tetraédricamente coordinados por compartición de todos sus vértices.

La coordinación tetraédrica del aluminio presente en la microclina (fase mineralógica mayoritaria de este aluminosilicato) queda patente con la obtención de una señal de resonancia bien definida localizada en torno a 54.4 ppm [35-37]. El desplazamiento característico al que aparece localizada dicha señal revela, además, que los núcleos de aluminio están enlazados con cuatro tetraedros de silicio por compartición de todos sus vértices [37]. En el espectro ^{27}Al MAS NMR de este aluminosilicato, también se detecta una pequeña señal centrada en torno a 1.2 ppm, que pone de manifiesto la existencia de una pequeña cantidad de aluminio en coordinación octaédrica [35-37]. Mediante difracción

de rayos X, no se constató la presencia de ninguna fase mineralógica con Al en coordinación octaédrica (ver Fig. 4A.1.9 a) por lo que, muy posiblemente y en base a la baja intensidad de esta señal, es debida a alguna traza de mineral de la arcilla presente en este material.

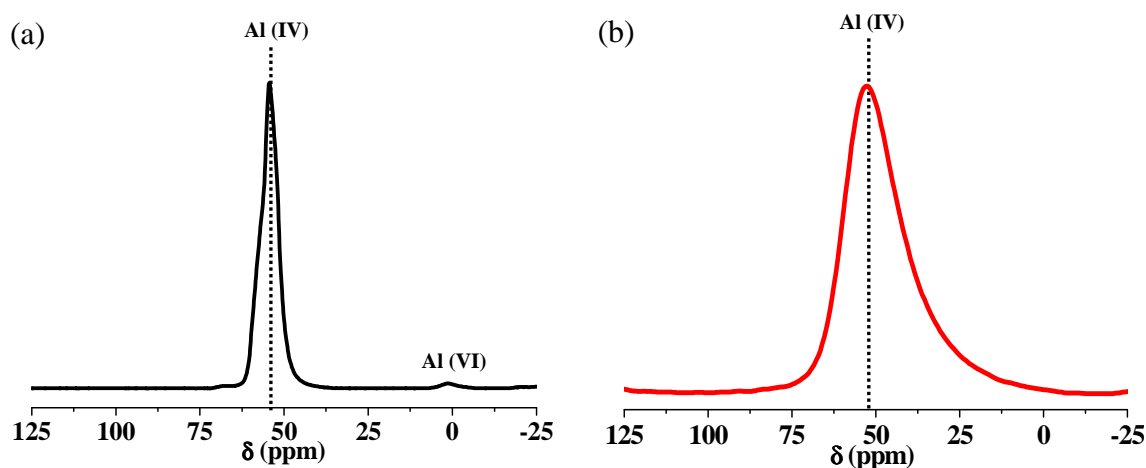


Fig. 4A.1.15 Espectro ^{27}Al MAS NMR del feldespato potásico (a) antes y (b) después de ser sometido a una temperatura de 1250 ° C.

La señal registrada en el espectro ^{27}Al MAS NMR de este mismo material tras ser sometido a una temperatura de 1250 ° C durante 1 hora es significativamente más ancha que la obtenida en el caso del feldespato potásico de partida (ver Fig. 4A.1.15 b), lo que refleja el carácter mayoritariamente vítreo del material producido a dicha temperatura. El desplazamiento químico al que aparece la señal de resonancia del feldespato tratado a una temperatura de 1250 ° C apenas se ve modificado como consecuencia de la temperatura ($\delta \approx 52.5$ ppm), lo que indica que no se han producido modificaciones en la coordinación del aluminio.

4A.1.6.2 ^{29}Si MAS NMR

En las Figuras 4A.1.16, 4A.1.17 Y 4A.1.18 se presentan los resultados obtenidos tras caracterizar los materiales objeto de estudio mediante ^{29}Si MAS NMR.

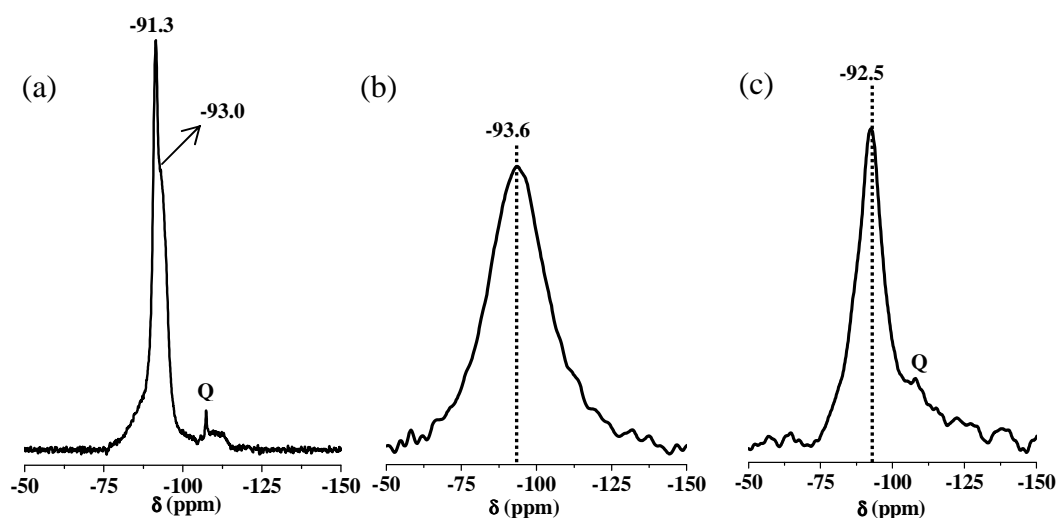


Fig. 4A.1.16 Espectros ^{29}Si MAS NMR de las arcillas (a) WC, (b) BC y (c) RC. (Q: Cuarzo).

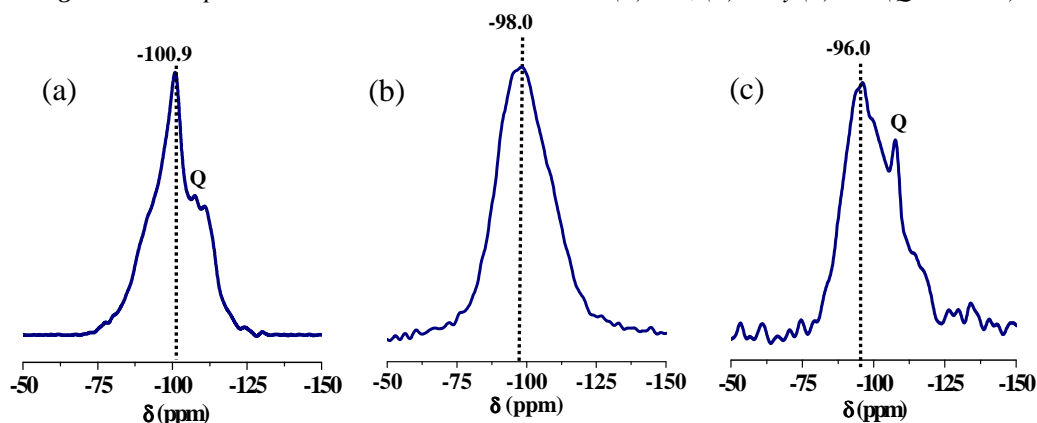


Fig. 4A.1.17 Espectros ^{29}Si MAS NMR de las arcillas (a) WC₇₅₀, (b) BC₇₅₀ y (c) RC₇₅₀.

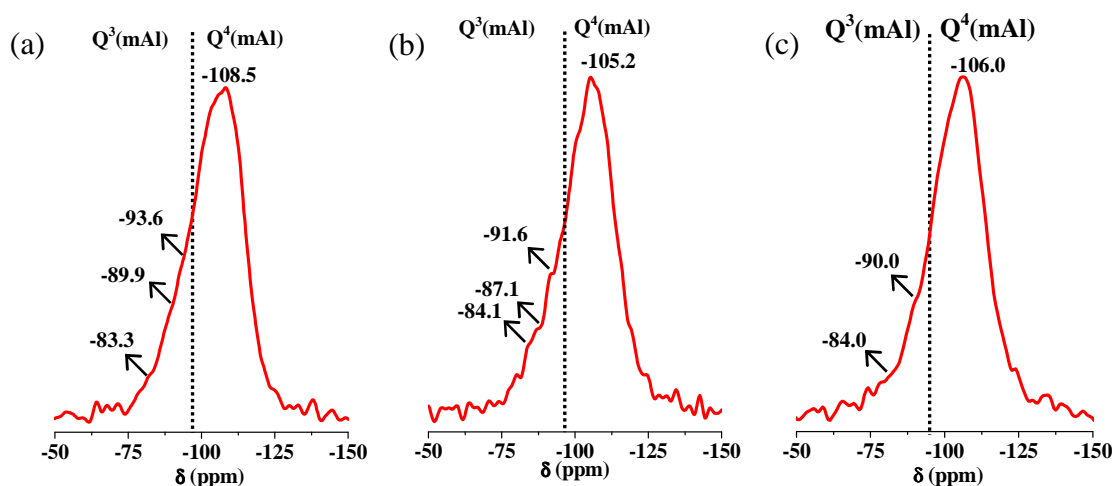


Fig. 4A.1.18 Espectros ^{29}Si MAS NMR de las arcillas WC₁₂₅₀, BC₁₂₅₀ y RC₁₂₅₀.

En la Figura 4A.1.16 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR de las arcillas WC, BC y RC.

La arcilla blanca WC genera una señal de resonancia más aguda y definida que las señales de resonancia registradas para el caso de las arcillas RC y especialmente, la arcilla BC. A este respecto cabe destacar que, mediante XRD, quedó patente que la arcilla tipo ball clay (BC) presenta un cierto desorden estructural (ver Fig.4A.1.8 B a), lo que contribuye a la obtención de señales de resonancia más anchas. Por otro lado, la coexistencia de distintas fases cristalinas en estos materiales contribuye a un solapamiento de señales [35, 36].

En general, todas las arcillas dan lugar a una señal principal de resonancia centrada en torno a $[(-91) - (-94)]$ ppm. El desplazamiento químico al que aparecen estas señales sugiere que la sílice presente en estos materiales está formando unidades estructurales del tipo Q^3 (mAl) aunque, en este intervalo espectral, también muestran señal de resonancia los núcleos de silicio totalmente polimerizados (Q^4 (mAl)) [35, 36]. No obstante, puesto que mediante XRD se confirmó que los materiales analizados están compuestos mayoritariamente por filosilicatos (estructura laminar) tales como la caolinita, illita, moscovita etc., se puede afirmar que, en este caso, las señales de resonancia registradas se corresponden con tetraedros de sílice en los que uno de sus vértices no está compartido (Q^3 (mAl)).

En el espectro ^{29}Si MAS NMR de la arcilla blanca WC, esta señal aparece centrada en torno a -91.3 ppm, desplazamiento químico característico de la caolinita [35, 36, 38, 39]. A frecuencias ligeramente inferiores se detecta una señal solapada -93.0 ppm que podría asignarse con la montmorillonita [39, 42, 43]. En los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por las arcillas BC y RC no se pueden diferenciar las distintas fases que contribuyen a la señal registrada como consecuencia de la anchura y el solapamiento existente en los mismos.

La señal aguda localizada en torno a -107 ppm, es característica de las unidades estructurales del tipo Q^4 del cuarzo. En las tres arcillas investigadas se constató la presencia de cuarzo mediante XRD (ver Fig. 4A.1.8 A), no obstante, en el espectro ^{29}Si MAS NMR de la arcilla BC no se puede diferenciar dicha señal con claridad.

En los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las arcillas deshidroxiladas (750 ° C/5 h) se detecta un desplazamiento de la señal de resonancia principal hacia desplazamientos químicos más negativos con respecto a las arcillas originales (ver Fig. 4A.1.17). Este desplazamiento evidencia la formación de la metacaolinita ($\delta_{\text{Teórico}} \approx -100$ ppm) [35, 36, 44-48]. La pérdida de cristalinidad de estos materiales, ocasionada como consecuencia del proceso de deshidroxilación al que fueron sometidos, se traduce en la obtención de una señal sensiblemente más ancha. Por otro lado, el desplazamiento de la señal de resonancia hacia desplazamientos químicos más negativos pone de manifiesto que el proceso de deshidroxilación ha dado lugar a la formación de una estructura dominada por núcleos de silicio totalmente polimerizados (Q^4) frente a la estructura laminar (Q^3) característica de los filosilicatos [35, 36, 44-48].

Si una vez formada la metacaolinita ($\sim 500 - 550$ ° C) se sigue aumentando la temperatura, se produce la segregación de la sílice presente en dicha fase dando lugar a la formación de una fase rica en aluminio (espinela) y otra fase amorfa rica en sílice, la cual, exhibe una señal de resonancia centrada en torno a -110 ppm [35, 36, 40, 44-48]. La formación de la fase espinela ocurre en torno a los 950 – 980 ° C, si bien, los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las arcillas deshidroxiladas WC₇₅₀ y RC₇₅₀ (Fig. 4A.1.18 a y c) muestran un hombro centrado en torno a [(-112) — (-115)] ppm que podría indicar que parte de la sílice presente en la metacaolinita se ha comenzado a segregar. Este fenómeno no se aprecia con claridad en la arcilla BC₇₅₀. Nuevamente, la señal aguda centrada en torno a -107/-108 ppm se asocia con el cuarzo presente en estos materiales.

Los espectros correspondientes a las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 ° C durante 1 hora (ver Fig. 4A.1.18) muestran un claro desplazamiento de la señal de resonancia hacia valores de “ δ ” más negativos. El desplazamiento de la señal de resonancia hacia valores más negativos es debido a un apantallamiento de los núcleos de silicio lo que evidencia la formación de una fase altamente polimerizada y rica en sílice [35, 36]. Por otro lado, cabe destacar que las señales de resonancia obtenidas son claramente asimétricas y en el intervalo espectral comprendido entre -80 ppm y -94 ppm, se pueden diferenciar una serie de hombros cuyos desplazamientos químicos concuerdan bien con los desplazamientos químicos teóricos reportados para la mullita [38, 40, 44-48, 50]. Ambas

observaciones sugieren que, como consecuencia del tratamiento térmico, se ha formado una fase amorfa rica en sílice y mullita, fase cristalina con un menor grado de polimerización y rica en aluminio.

En la Figura 4A.1.19 se presenta los espectros ^{29}Si MAS NMR del feldespato potásico antes y después de ser sometido a una temperatura de 1250 °C durante una hora.

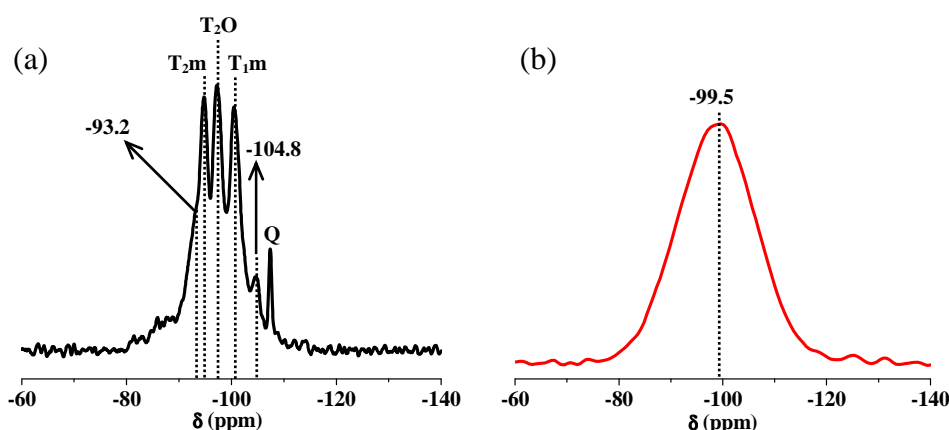


Fig. 4A.1.20 Espectros ^{29}Si MAS NMR del feldespato potásico (a) antes y (b) después de ser sometido a una temperatura de 1250 °C durante una hora.

Comparando ambos espectros, quedan patentes las modificaciones estructurales que experimenta este material como consecuencia de ser sometido a dicha temperatura. El espectro ^{29}Si MAS NMR del feldespato potásico está compuesto por cuatro señales agudas y bien definidas situadas en torno a -94.8, -97.2, -100.4 y -104.8 ppm. Además, aparece una señal aguda centrada en torno a -107.2 ppm asociada con el cuarzo (Fig. 4A.1.19 a). Las frecuencias a las que aparecen estas señales caen dentro del intervalo espectral de las unidades estructurales tipo Q^4 , unidades estructurales características de los aluminosilicatos con estructura tipo “armazón”, como es el caso de los feldespatos [35, 51-53].

Los feldespatos alcalinos suelen cristalizar en dos sistemas cristalográficos: monoclinico (C2/m) y triclínico (C1). La diferencia entre ambos sistemas cristalográficos radica en el número de posiciones no equivalentes presentes en cada uno de ellos. Así, el sistema

monoclínico presenta dos posiciones no equivalentes (T_1 y T_2) mientras que en el sistema triclínico aparecen 4 posiciones no equivalentes (T_1O , T_1m , T_2O y T_2m). Un mayor número de posiciones no equivalentes (entornos químicos distintos) se traducirá en un mayor número de señales de resonancias en el espectro del núcleo ^{29}Si . Según los estudios realizados al respecto, para el caso concreto de la microclina triclínica, los átomos de aluminio se sitúan en las posiciones T_1O mientras que los átomos de silicio ocupan el resto de las posiciones no equivalentes. Así, en el espectro ^{29}Si generado por la microclina, cabe esperar la presencia de tres señales, de aproximadamente igual intensidad, centradas en torno a -94.9, -97.9 y -100.7 ppm [35, 51-53]. Los desplazamientos químicos observados en el espectro generado por el feldespato potásico estudiado coinciden bien con los desplazamientos químicos constatados para la microclina triclínica. De esta manera, los picos detectados en torno a -94.8, -97.2 y -100.4 ppm podrían asignarse a los átomos de silicio situados en las posiciones T_2m (Q^4 (2Al)), T_2O (Q^4 (1Al)) y T_2m (Q^4 (1Al)).

Aun así, en el espectro del feldespato potásico se detectan más señales; una señal situada en torno a -104.8 ppm y un hombro en torno a -93.2 ppm. El mayor número de señales revela un cierto desorden estructural ocasionado por la existencia de algunos átomos de aluminio ocupando las posiciones del silicio y algunos átomos de silicio ocupando las posiciones T_1O del aluminio. Esto se traduce en la generación de distintos entornos químicos y por lo tanto, en la aparición de un mayor número de señales. La señal localizada en -93.2 ppm se asigna al silicio situado en la posición T_2O rodeado por dos aluminios y dos silicios y la señal centrada en -104.8 ppm aproximadamente es debida a la presencia de silicio en la posición T_1m rodeado por otros cuatro núcleos de silicio [51-53].

En el espectro generado por el feldespato potásico tras ser tratado a una temperatura de 1250 ° C (Fig. 4A.1.19 b) se detecta una única señal de resonancia en la que no se diferencian ninguna de las señales detectadas en este mismo material antes del tratamiento térmico. Además, la señal producida por el feldespato potásico experimenta un aumento significativo de su anchura, lo que evidencia la formación de una fase vítrea (distintos ángulos y distancias de enlace) tal y como quedó patente al estudiar este mismo material mediante XRD y FTIR (ver Fig. 4A.1.9 y 4A.1.11). Dicha señal de resonancia aparece

localizada en torno a -99.5 ppm por lo que los núcleos de silicio presentes en este material se disponen formando unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl) mayoritariamente [36, 54].

4A.2. CARACTERIZACIÓN DE UNA CENIZA VOLANTE TIPO F

Las cenizas volantes son los materiales que, de forma habitual, emplean los investigadores para la obtención de cementos alcalinos de base silicoaluminosa y por lo tanto, han sido y siguen siendo, estudiadas en profundidad por múltiples autores [21, 55-60]. Aunque el objetivo final de esta tesis doctoral es desarrollar cementos alcalinos a partir de aluminosilicatos de origen natural tales como las arcillas comunes y los feldespatos, en determinados apartados se consideró oportuno el empleo de ceniza volante con fines puramente comparativos o como un componente integrante de los conglomerantes diseñados para ser activados alcalinamente. A continuación, se presentan algunos de los resultados más relevantes tras llevar a cabo la caracterización de dicha ceniza. La composición química de este material está recogida en la Tabla 4A.1.3.

4A.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Tal y como se comentó con anterioridad, la distribución de tamaño de partícula y la superficie específica de un material dado son características físicas que afectan de manera significativa a su reactividad. Al igual que en el caso de los aluminosilicatos naturales investigados, la superficie específica de la ceniza volante se determinó mediante BET (adsorción de N_2) obteniéndose un valor de $1.20 \pm 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$. La superficie específica de la ceniza volante es comparable a la superficie específica del feldespato potásico empleado pero es considerablemente inferior que la superficie específica de las arcillas, incluso después de que estas hayan sido deshidroxiladas (ver Fig. 4A.1.7).

La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante granulometría LASER. De los resultados obtenidos (Fig. 4A.2.1) se deduce que este material presenta una granulometría muy fina; La curva de volumen acumulado de partículas revela que más del

80 % de las partículas que componen la ceniza presentan un diámetro inferior a 45 micras (Fig. 4A.2.1 a). La curva de volumen diferencial muestra un máximo centrado en torno a [14 – 16] micras, lo que indica que la mayoría de las partículas presentes en este material, exhiben un diámetro comprendido entre dichos valores.

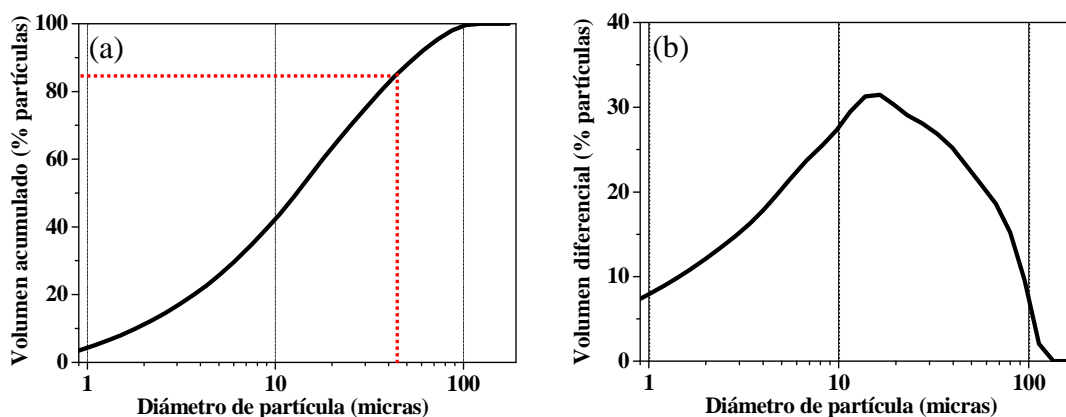


Fig. 4.2.1 Distribución granulométrica de la ceniza volante (FA). (a) Volumen acumulado y (b) volumen diferencial.

4A.2.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: XRD

El difractograma generado por la ceniza volante de Aboño (Fig. 4A.2.2) revela que este material es fundamentalmente vítreo, tal y como refleja el halo asociado con fases carentes de orden estructural comprendido entre valores de $2\theta \approx 20^\circ - 30^\circ$, aunque mediante esta técnica también se detecta la presencia de fases cristalinas como el cuarzo, la mullita, el hematite y el óxido de calcio.

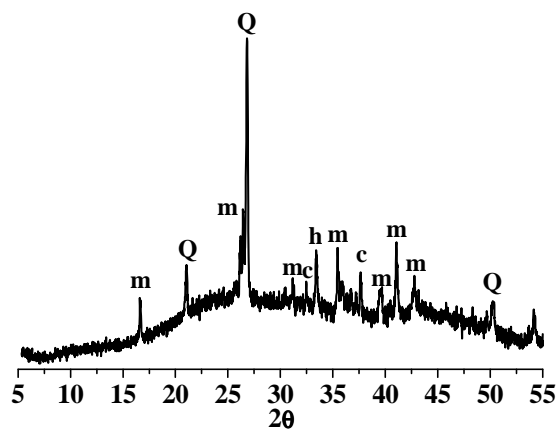


Fig. 4A.2.2 Difractograma generado por la ceniza volante de Aboño (FA).

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), m: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), h: hematite (Fe_2O_3), c: óxido de calcio (CaO).

4A.2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

El espectro FTIR de la ceniza volante de Aboño se presenta en la Figura 4A.2.3. Como bandas de absorción características cabe destacar dos bandas asociadas con la presencia de mullita en la ceniza volante (n.º 1 y 6) y situadas en torno a 1158.3 y 580.3 cm^{-1} (banda asociada al aluminio octaédrico presente en la mullita) [61-63]. Las bandas 2 y 7, centradas en torno a 1086.5 y 461.3 cm^{-1} , se asocian con la componente vítrea de la ceniza (fase principal de este material) y son generadas por la vibración de los enlaces T—O y Si—O—T, respectivamente [64].

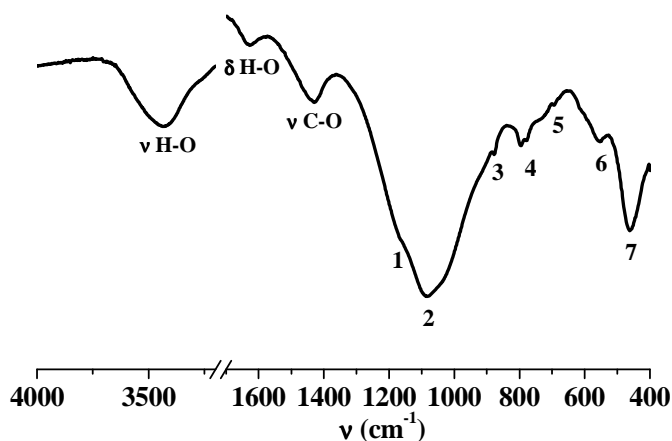


Fig. 4A.2.3 Espectro FTIR generado por la ceniza volante (FA).

La banda de vibración de baja intensidad situada en torno a 874 cm^{-1} (banda 3) se asocia con la vibración de los enlaces C—O del carbonato cálcico ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 881\text{-}873\text{ cm}^{-1}$) [24, 25]. Las bandas situadas en 796 y 779.3 cm^{-1} (bandas denominadas como 4) y 696 cm^{-1} (banda 5) se asocian con el cuarzo. Las dos primeras bandas, componen el doblete característico del cuarzo ($\nu_{\text{Teórico}} \approx 796$ y 778 cm^{-1} respectivamente) [24, 25].

4A.2.4 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL

En la Figura 4A.2.4 se presentan los espectros ^{27}Al y ^{29}Si MAS NMR generados por la ceniza volante empleada.

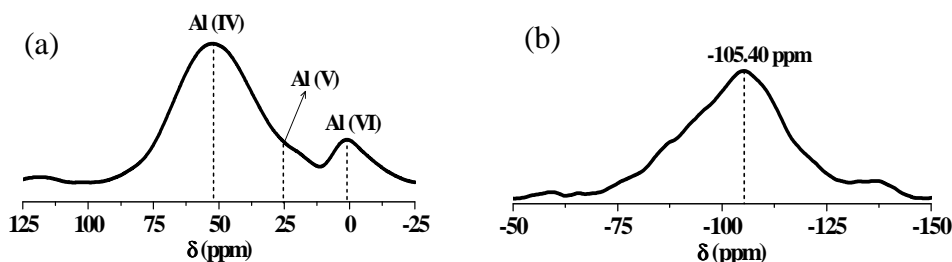


Fig. 4A.2.4 Espectros (a) ^{27}Al y (b) ^{29}Si MAS-NMR de la ceniza volante empleada.

El estudio del núcleo ^{27}Al mediante la técnica MAS NMR (Fig. 4A.2.4 a) revela que el aluminio presente en este material se encuentra mayoritariamente en coordinación tetraédrica dada la presencia de una señal de resonancia principal centrada en torno a 52.1 ppm, desplazamiento químico característico del aluminio tetraédricamente coordinado. A menores desplazamientos químicos se detecta otra señal localizada en torno a 1.0 ppm, que evidencia la presencia de aluminio octaédricamente coordinado en este material. Esta señal se asocia con el aluminio octaédrico presente en la mullita [35-37, 50]. Por último, la presencia de un hombro solapado a la señal generada por el aluminio tetraédrico y centrado en torno a 23.3 ppm parece sugerir que una pequeña parte del aluminio presente en este material está pentaédricamente coordinado [35-37]. No obstante, dado el solapamiento observado, no es posible afirmarlo con rotundidad.

El espectro ^{29}Si MAS NMR de la ceniza volante (Fig. 4A.2.4 b) está constituido, básicamente, por una única señal ancha y poco definida que pone de manifiesto el carácter fundamentalmente vítreo de este subproducto industrial. Dicha señal aparece centrada a un desplazamiento químico de -105.40 ppm aproximadamente, lo que indica que los núcleos de silicio presentes en este material están completamente polimerizados formando unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl) [21,49]. La mullita, fase cristalina detectada previamente en este material mediante XRD, muestra tres señales de resonancia localizadas entre $[(-86) - (-94)]$ ppm [38, 40, 44-48, 50] pero, debido al enorme solapamiento existente, no es posible la diferenciación directa de esta fase.

4A.3 POTENCIAL REACTIVO DE ALUMINOSILICATOS

Hasta el momento, se ha llevado a cabo un estudio minucioso en torno a la granulometría, la superficie específica, la composición mineralógica y la estructura de cada uno de los aluminosilicatos investigados. Como se verá más adelante, todos y cada uno de estos factores van a condicionar el posible empleo de estos materiales en la obtención de cemento alcalinos puesto que determinan tanto la reactividad de los mismos, como la naturaleza de los productos de reacción obtenidos. No obstante, un aspecto muy importante a considerar, es su capacidad para disolverse en medio alcalino y precipitar bajo la forma de un gel silicoaluminoso alcalino hidratado (gel N-A-S-H).

El gel N-A-S-H es el principal responsable de las buenas propiedades mecánicas y durables atribuidas a los cementos alcalinos basados en aluminosilicatos y el mejor o peor desarrollo mecánico-resistente de estos cementos, depende tanto de la cantidad de dicho gel que precipita en el sistema, como de la composición química del mismo [21, 56, 65-67]. En este sentido, la resistencia a compresión será tanto mayor cuanto mayor sea la cantidad de gel N-A-S-H que precipita en el sistema y este factor está fuertemente influenciado por la reactividad de los aluminosilicatos de partida. En lo referente a la composición química del gel N-A-S-H, distintos estudios han puesto de manifiesto que el ratio Si/Al del mismo juega un papel importante en el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos de manera que la resistencia a compresión que pueden alcanzar estos cementos, es tanto mayor cuanto más próximo a 2 sea el valor de dicho ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ % en peso = 2.3) [68-70].

El valor del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel producido depende de la cantidad de sílice reactiva y alúmina reactiva presente en los materiales de partida aunque, hasta el momento, no se ha planteado metodología alguna que permita cuantificar dicho ratio inicial. Es bien sabido que las cenizas volantes están constituidas mayoritariamente por una fase silicoaluminosa vítrea aunque también presentan, por norma general, contenidos variables de cuarzo,

mullita, hematite y óxido de calcio tal y como se observó en el Apartado 4A.2.2 de este Capítulo. Estudios al respecto, han evidenciado que la reactividad de las cenizas volantes viene dada por el elevado contenido de fase vítrea presente en las mismas ya que esta fase es susceptible de ser hidrolizada en medios altamente alcalinos y por lo tanto, de dar lugar a la formación de gel N-A-S-H. Contrariamente, las fases cristalinas presentes en las cenizas volantes (principalmente mullita y cuarzo) reaccionan muy lentamente bajo las condiciones experimentales que generalmente rigen el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos [70-73]. De lo anteriormente expuesto, se deduce que la cuantificación del contenido de fase vítrea presente en las cenizas volantes proporciona una idea precisa en torno a la reactividad de estos materiales.

En este Apartado se da cuenta de las investigaciones llevadas a cabo en esta tesis doctoral con el fin de determinar la capacidad de los diferentes aluminosilicatos estudiados para transformarse en materiales con buenas propiedades cementantes. Dichas investigaciones se basan en la cuantificación de la fase potencialmente reactiva presente en dichos aluminosilicatos. Por otro lado, partiendo de la metodología anteriormente descrita, se propone un procedimiento analítico, a partir del cual, se puede determinar, de manera independiente y específica, el contenido de sílice y alúmina reactiva presente en dichos materiales, o lo que es lo mismo, su ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo. Tal y como se explicó en el Capítulo 3 de esta memoria (Apartado 3.3.1), la cuantificación del porcentaje de fase potencialmente reactiva presente en los aluminosilicatos investigados se llevó a cabo mediante dos ataques químicos selectivos: HF al 1 % en volumen [74] y NaOH 8M [75]. Ambos ataques se realizaron sobre las arcillas térmicamente tratadas a 750 y 1250 ° C, el feldespato potásico (antes y después del tratamiento térmico a una temperatura de 1250 ° C) y sobre la ceniza volante.

4A.3.1 ARCILLAS DESHIDROXILADAS, FELDESPATO Y CENIZA VOLANTE TIPO F

4A.3.1.1 Determinación del contenido de fase potencialmente reactiva

En la Tabla 4A.3.1 se presenta la cantidad de material solubilizado (potencialmente reactivo) en los aluminosilicatos WC₇₅₀, BC₇₅₀, RC₇₅₀, KF y FA.

Tabla 4A.3.1 Contenido de fase potencialmente reactiva (% en peso) de los aluminosilicatos investigados determinado mediante ataque ácido y básico.

	HF 1%	NaOH 8M (N8)	Variación fase solubilizada (ácido-básico)
	Fase solubilizada (% en peso)	Fase solubilizada (% en peso)	
WC ₇₅₀	66.0	70.9	- 4.9
BC ₇₅₀	72.8	71.3	1.5
RC ₇₅₀	48.1	48.1	0.0
KF	53.3	15.0	38.3
FA	65.6	64.7	0.9

Los resultados obtenidos revelan que la cantidad de material solubilizado en medio ácido es muy similar a la cantidad de material solubilizado en medio básico, *excepto para el caso del feldespato potásico (KF)*. En este caso, la cantidad de material que se ha disuelto en medio ácido es muy superior a la cantidad de material disuelto en medio básico. Para el resto de los materiales, las diferencias encontradas son muy pequeñas y podrían caer dentro del error experimental.

Según los resultados obtenidos, todos los materiales, a excepción de la arcilla roja RC y el feldespato potásico (en medio básico), presentan un contenido de fase potencialmente reactiva superior al 50 % en peso de material por lo que, inicialmente, cabe esperar una buena reactividad de dichos materiales ante el proceso de activación alcalina [21]. El aluminosilicato con un mayor contenido de fase potencialmente reactiva es la arcilla ball clay BC₇₅₀ (~ 72 % en peso de material solubilizado). La arcilla WC₇₅₀ y la ceniza volante presentan un porcentaje de fase reactiva ligeramente inferior al de la arcilla BC₇₅₀ aunque considerablemente superior al de la arcilla roja RC₇₅₀ (en este caso, solo el 48 % del material se disuelve como consecuencia de los ataques ácido y básico).

Mención aparte requiere el feldespato potásico. En este caso, la cantidad de fase potencialmente reactiva determinada mediante el ataque con ácido fluorhídrico es de un 53 % aproximadamente mientras que en medio básico solo se disuelve un 15 % del material. Con el fin de identificar las fases que se solubilizan en función del tipo de ataque químico (ácido o básico) y esclarecer si las variaciones observadas se deben a posibles diferencias en cuanto a la solubilidad de las fases constituyentes de estos aluminosilicatos, todos los residuos obtenidos fueron analizados mediante XRD (ver Fig. 4A.3.1).

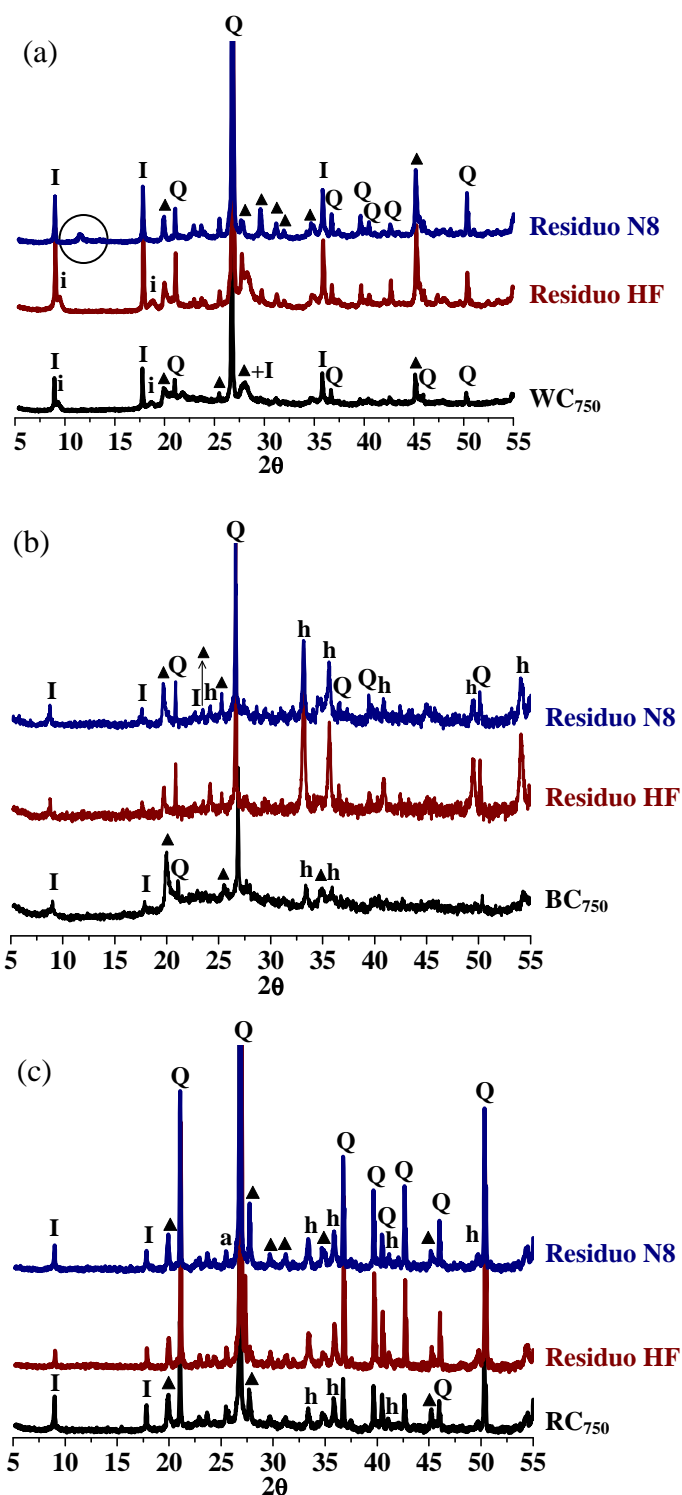


Fig. 4A.3.1 Difractogramas generados por (a) la arcilla WC_{750} , (b) la arcilla BC_{750} y (c) la arcilla RC_{750} (difractogramas negros) y sus correspondientes residuos tras ser sometidas al ataque ácido con HF 1 % (v/v) (difractogramas rojos) y al ataque alcalino con NaOH 8M (difractogramas azules).

Leyenda: I: Illita ($(K,H_3O)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$); i: Montmorillonita deshidroxilada; Q: Cuarzo, h: Hematite (Fe_2O_3), ▲: Moscovita deshidroxilada ($KAl_3Si_3O_{11}$), a: anatasa (TiO_2)

A modo de referencia, en todos los casos se incluyen los difractogramas de los aluminosilicatos de partida. La Figura 4A.3.1 recoge los difractogramas generados por las tres arcillas estudiadas y los difractogramas de sus correspondientes residuos tras ser sometidas a ambos ataques químicos: ácido (difractogramas rojos) y básico (difractogramas azules). Dado el aumento de la intensidad de los picos de difracción del cuarzo, como consecuencia del efecto de dilución que implica la desaparición de la contribución de la fase amorfa al espectro, la escala empleada para representar los difractogramas no recoge la intensidad total de dicha fase con el fin de poder apreciar con claridad las posibles diferencias entre los difractogramas estudiados.

Analizando los difractogramas generados por los residuos ácidos y básicos de las arcillas WC₇₅₀, BC₇₅₀ y RC₇₅₀, el primer punto a destacar es la desaparición del halo asociado con la componente amorfa de los materiales de partida (fundamentalmente metacaolinita) como consecuencia de los ataques químicos llevados a cabo. Esta observación implica que la fase amorfa presente en estos materiales se ha disuelto en ambos medios químicos.

Por otro lado, no se observan indicios relativos a la posible solubilización de las fases cristalinas que constituyen estos materiales, es decir, los picos de difracción de estas fases permanecen aparentemente inalterados tras ambos ataques químicos. Consecuentemente, las fases cristalinas tales como la illita, la moscovita o el cuarzo, no son susceptibles de ser disueltas en medio básico y por lo tanto, no van a participar, al menos de manera significativa, en las reacciones de activación alcalina.

No obstante, al analizar en detalle el difractograma generado por el residuo resultante tras someter a la arcilla WC₇₅₀ a un medio fuertemente alcalino (Fig. 4A.3.1 (a), difractograma azul), se detecta la ausencia de los picos de difracción asociados con la montmorillonita deshidroxilada (fase denominada como “i”), lo que implica que esta fase es susceptible de disolverse en NaOH 8M y por lo tanto, cabe esperar que participe en las reacciones de activación alcalina. Contrariamente, esta fase está presente en el difractograma generado por el residuo resultante tras el ataque ácido. La diferencia encontrada entre la solubilidad de esta fase en función del pH (ácido o básico) podría justificar, al menos parcialmente, la pequeña variación encontrada en torno al contenido de fase potencialmente reactiva de este

material en función del medio químico en el que se lleve a cabo dicha determinación (ver Tabla 4A.3.1).

Por último, hay que destacar la presencia de un pequeño pico de difracción poco resuelto y de muy baja intensidad centrado en torno a un valor de 2θ de aproximadamente 11° en el difractograma generado por esta arcilla tras el correspondiente ataque básico. Este pico podría ser debido al comienzo de la cristalización de alguna especie zeolítica, si bien, puesto que no se han detectado más picos de difracción asociados a especies de nueva formación, su asignación resulta imprecisa.

En la Figura 4A.3.2 quedan recogidos los difractogramas generados por el feldespato potásico antes y después de ser sometido a la acción de la disolución de HF 1 % en volumen y de NaOH 8M.

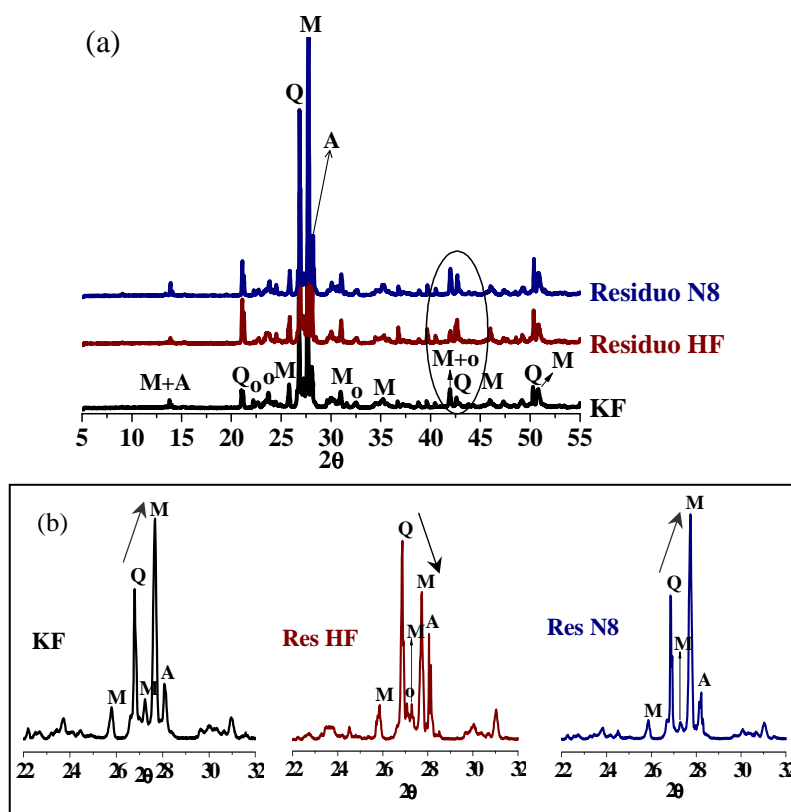


Fig. 4A.3.2 Difractogramas generados por el feldespato potásico antes (difractograma negro) y después de ser sometido al ataque ácido con HF 1 % (v/v) (difractograma rojo) y al ataque alcalino con NaOH 8M (difractograma azul). (b) Detalle de la zona del difractograma comprendido entre valores de 2θ de 22° y 32° .

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), M: Microclina (KAlSi_3O_8), o: Ortoclasa (KAlSi_3O_8), A: Albite ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$).

Comparando los difractogramas de los residuos obtenidos tras los ataques ácido y alcalino, se observa que la microclina (fase cristalina mayoritaria del feldespato potásico) se disuelve parcialmente en medio ácido pero permanece aparentemente inalterada tras el correspondiente ataque básico (Fig. 4A.3.4 b). Este hecho podría justificar las diferencias encontradas en torno a la cantidad de material solubilizado dependiendo del tipo de ataque químico realizado (ácido o básico). Este dato es de enorme importancia puesto que, inicialmente y basándonos en los resultados obtenidos por medio del ataque selectivo en medio ácido, cabría pensar que este material pudiera ser activado alcalinamente de manera satisfactoria (el contenido de fase potencialmente reactiva determinado mediante este ataque con HF es del 53 % aproximadamente), sin embargo, los resultados obtenidos en medio básico indican lo contrario.

Tras el estudio de solubilidad se puede concluir que la determinación de la fase reactiva presente en los feldespatos no puede llevarse a cabo en medio ácido, ya que algunas de las fases mineralógicas que lo constituyen se disuelven parcialmente en este medio y sin embargo, permanecen inalterados tras el correspondiente ataque alcalino; es decir, en el caso de los feldespatos, la cantidad de material solubilizado en medio ácido no refleja el comportamiento real que se espera presenten estos materiales ante el proceso de activación alcalina.

Por último, en la Figura 4A.3.3 se presentan los difractogramas generados por la ceniza volante y sus correspondientes residuos. Al estudiar los difractogramas generados por los residuos procedentes de la ceniza volante, llama la atención que tras el ataque alcalino, aparece una serie nueva de picos de difracción (z). Estos picos se asocian con la zeolita Zh (ver Fig. 4A.3.3, difractograma azul). La cristalización de esta zeolita, producto secundario de reacción en el proceso de activación alcalina, pone de manifiesto que parte del material inicialmente disuelto (y por lo tanto reactivo) cristaliza y permanece en el residuo insoluble. De este modo, cabe esperar que la estimación de la fase potencialmente reactiva presente en este material sea ligeramente inferior en medio básico que en medio ácido.

En este caso, ni la mullita ni el cuarzo se ven afectados por la acción de las disoluciones de HF 1 % en volumen o de NaOH 8M por lo que, tal y como se ha constatado en estudios

previos al respecto [71-74], estas fases no van a participar, de manera significativa, en las reacciones que tienen lugar durante el proceso de activación alcalina.

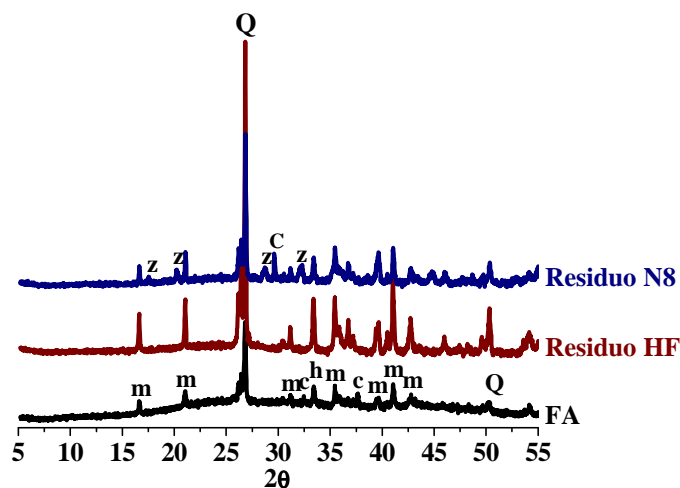


Fig. 4A.3.3 Difractogramas generados por la ceniza volante antes (difractograma negro) y después de ser sometido al ataque ácido con HF 1 % (v/v) (difractograma rojo) y al ataque alcalino con NaOH 8M (difractograma azul).

Leyenda: Q: Cuarzo, m: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), h: hematite (Fe_2O_3), c: óxido de calcio (CaO), C: carbonato cálcico (CaCO_3), z: zeolita Zh ($\text{Na}_2\text{Si}_{2.1}\text{Al}_2\text{O}_{8.2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

4A.3.1.2 Determinación del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras cuantificar el contenido de aluminio y silicio solubilizado (reactivo) tras los ataques selectivos en medio ácido y básico mediante ICP (Tablas 4A.3.2 y 4A.3.3). A modo comparativo, en dicha Tabla se incluyen los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ globales calculados para cada uno de los aluminosilicatos investigados a partir de los resultados obtenidos mediante XRF (ver Tabla 4A.1.3). En la Figura 4A.3.4 se representan gráficamente los resultados obtenidos.

Comparando los resultados recogidos en las Tablas 4A.3.2 y 4A.3.3 se puede constatar que la cantidad de sílice y alúmina liberada por cada uno de los aluminosilicatos estudiados es, por lo general, muy similar con independencia del tipo de ataque químico realizado (ácido o básico). La coherencia hallada en los resultados obtenidos queda plasmada en la Figura 4A.3.4 y es indicativa de que la información que se obtiene del ataque con HF constituye una fiel representación de la reactividad de estos materiales ante el proceso de activación alcalina (NaOH 8M y temperaturas en torno a los 85 ° C), a

excepción del feldespato potásico por los motivos previamente mencionados. Para el caso de la arcilla WC₇₅₀, también se detecta una discrepancia entre el valor de sílice solubilizado en función del pH. Más concretamente, se observa que la cantidad de sílice solubilizada en este material como consecuencia del ataque alcalino es anormalmente elevada y superior a la cantidad de sílice solubilizada en medio ácido.

Tabla 4A.3.2 Porcentaje en peso de sílice y alúmina solubilizada tras el ataque químico ácido.

	Ataque químico selectivo HF 1% en volumen			XRF
	SiO ₂ (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ reactivo	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ total
WC ₇₅₀	35.89 ± 0.02	21.99 ± 0.09	1.63 ± 0.00	1.79
BC ₇₅₀	34.18 ± 0.64	30.55 ± 0.02	1.12 ± 0.02	1.29
RC ₇₅₀	23.48 ± 0.31	16.55 ± 0.08	1.42 ± 0.01	2.16
KF	34.93 ± 1.17	10.94 ± 0.15	3.19 ± 0.07	3.82
FA	34.93 ± 0.17	16.95 ± 0.12	2.06 ± 0.02	1.86

Tabla 4A.3.3 Porcentaje en peso de sílice y alúmina solubilizada tras el ataque químico alcalino.

	Ataque químico selectivo NaOH 8M			XRF
	SiO ₂ (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ reactivo	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ total
WC ₇₅₀	45.2 ± 2.8	23.0 ± 2.0	2.0 ± 0.1	1.79
BC ₇₅₀	32.1 ± 4.5	25.8 ± 5.9	1.3 ± 0.1	1.29
RC ₇₅₀	20.3 ± 4.1	13.5 ± 3.7	1.5 ± 0.1	2.16
KF	2.4 ± 0.4	0.7 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.82
FA	30.6 ± 1.3	12.8 ± 1.1	2.4 ± 0.1	1.86

En la Figura 4A.3.4 (d) se representa el ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo calculado a partir de los porcentajes de sílice y alúmina solubilizada tras los ataques ácido y básico para cada uno de los aluminosilicatos investigados. Esta representación ilustra la coherencia hallada entre los resultados obtenidos con independencia del ataque químico realizado (ácido o básico). Cabe destacar que los ratios SiO₂/Al₂O₃ determinados mediante XRF difieren sensiblemente de los ratios SiO₂/Al₂O₃ reactivos determinados mediante ataque químico selectivo. Esta observación implica que no todo el silicio ni todo el aluminio presente en estos materiales es reactivo, lo que justifica la necesidad de establecer una metodología específica que permita determinar dicho ratio.

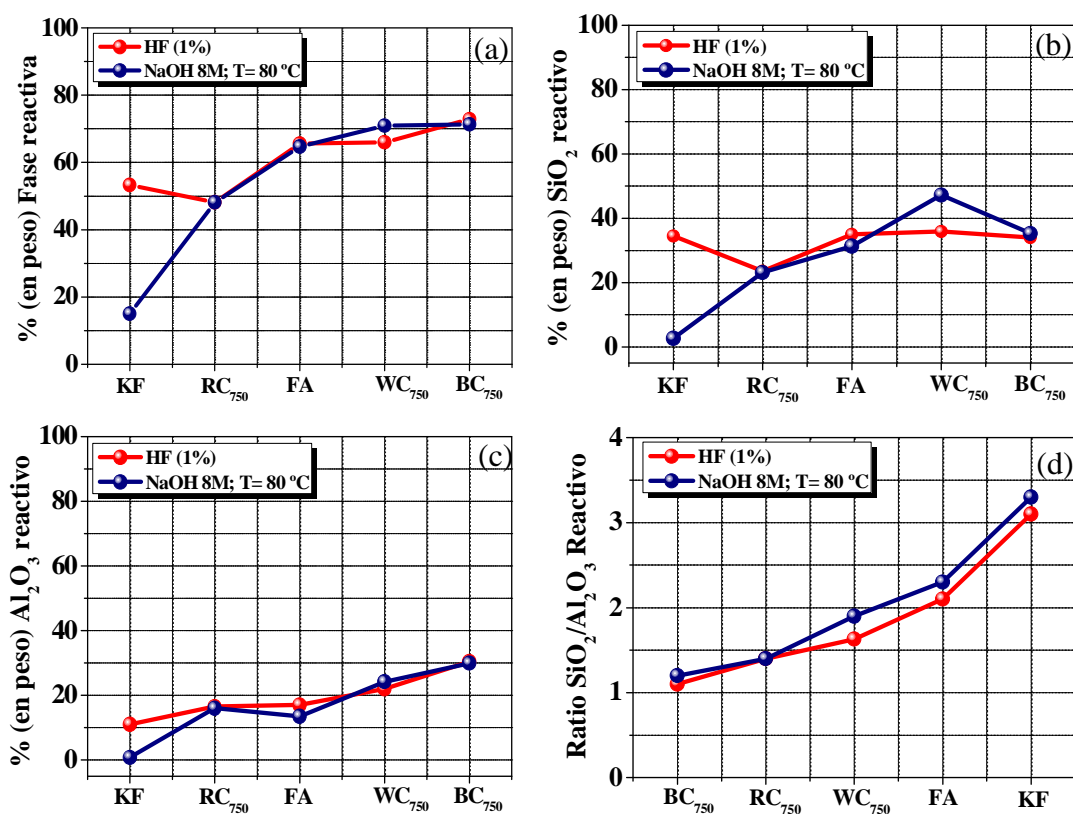


Fig. 4A.3.4 (a) Contenido de fase potencialmente reactiva determinada mediante ataque ácido y básico (curvas roja y azul respectivamente). Comparación entre la cantidad de (b) sílice y (c) alúmina solubilizada en medio ácido y básico de los aluminosilicatos estudiados y (d) Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo (orden creciente).

En base a la información recabada hasta el momento, las arcillas BC₇₅₀ y WC₇₅₀ presentan un contenido elevado de fase reactiva lo que, a priori, debería traducirse en un buen rendimiento del proceso de activación alcalina. Sin embargo, según los resultados obtenidos mediante ICP, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de estos materiales es relativamente bajo, especialmente en el caso de la arcilla BC₇₅₀, si se tiene en cuenta que el ratio Si/Al óptimo del gel N-A-S-H está en torno a dos [68-70] ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (% en peso de óxidos) ≈ 2.3). Estas arcillas presentan un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de 1.1 y 1.6 respectivamente.

La arcilla RC₇₅₀ presenta un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo ≈ 1.4 y la cantidad de material potencialmente reactivo presente en esta arcilla es relativamente baja (≈ 48 %) por lo que es muy posible que este material, aunque inicialmente pueda ser empleado como material de partida en el proceso de activación alcalina, de lugar a un cemento alcalino con peores prestaciones mecánicas que el cemento obtenido a partir de la arcilla WC₇₅₀.

La ceniza volante empleada presenta una cantidad de fase potencialmente reactiva inicialmente adecuada y además, exhibe un mayor contenido de sílice reactiva que las arcillas investigadas (ver Tabla 4A.3.2 y 4A.3.3) por lo que cabe esperar que este material de lugar a cementos alcalinos con buenas prestaciones mecánicas.

El feldespato potásico es el aluminosilicato con un mayor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo, sin embargo, tal y como se ha puesto de manifiesto tras el estudio realizado, es prácticamente inerte bajo las condiciones experimentales requeridas para el proceso de activación alcalina, es decir, no se solubiliza de manera significativa en medio básico y por lo tanto, no es un material que pueda definirse como inicialmente adecuado como conglomerante en el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos.

4A.3.2 ALUMINOSILICATOS NATURALES TÉRMICAMENTE TRATADOS A 1250 ° C

La caracterización mineralógica de las arcillas tras ser sometidos a una temperatura de 1250 ° C durante una hora reveló que, con dicho tratamiento térmico, se favorecía la cristalización de mullita. En estos materiales, junto con la mullita, se constató también la presencia de cuarzo. Tal y como se acaba de comprobar, ni la mullita ni el cuarzo se solubilizan, al menos de manera significativa, en medio alcalino (NaOH 8M) ni tampoco en HF 1 %, lo que sugiere que la determinación del porcentaje de fase potencialmente reactiva así como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de estos materiales puede llevarse a cabo en medio ácido (HF 1 % en volumen), es decir, esta disolución va a disolver selectivamente la fase vítrea presente en estos materiales dejando prácticamente inalteradas las fases cristalinas presentes en los mismos.

En el epígrafe anterior también se constató que el ataque en medio ácido no representa el comportamiento del feldespato potásico ante el proceso de activación alcalina puesto que la solubilidad de la fase mineralógica mayoritaria de este aluminosilicato (microclina) varía sensiblemente en función de que el ataque químico se lleve a cabo en medio ácido o alcalino. No obstante, tras someter este material a una temperatura de 1250 ° C, se comprobó que la única fase cristalina presente en este material tras dicho proceso es el cuarzo (ver Fig. 4A.1.9 b) por lo que, a priori, la determinación del porcentaje de fase

potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de este material podría llevarse a cabo en medio ácido.

En la Tabla 4A.3.4 se presentan los resultados obtenidos tras cuantificar el porcentaje de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los materiales producidos tras someter a las arcillas y el feldespato estudiados a una temperatura de 1250°C .

Tabla 4A.3.4 Porcentaje de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las arcillas y el feldespato tras ser sometidos a una temperatura de 1250°C durante una hora.

	Ataque químico selectivo HF 1% en volumen				XRF
	% Fase reactiva	SiO_2 (% en peso)	Al_2O_3 (% en peso)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ total
WC ₁₂₅₀	61.0	35.6	8.6	4.1	1.8
BC ₁₂₅₀	46.6	26.9	8.7	3.1	1.3
RC ₁₂₅₀	54.2	32.9	8.0	4.1	2.2
KF ₁₂₅₀	81.6	41.9	14.6	2.9	3.8

A la vista de los resultados obtenidos, el primer punto a destacar es la marcada disminución en el porcentaje de aluminio reactivo presente en las arcillas sometidas a 1250°C en comparación con esas mismas arcillas tras ser sometidas a una temperatura de 750°C (ver Tabla 4A.3.2). Consecuentemente, la disminución del contenido de aluminio reactivo presente en estos materiales provoca un aumento considerable de los valores que toman los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de los mismos.

Esta bajada en el contenido de aluminio reactivo tiene su origen en la cristalización de mullita como consecuencia del tratamiento térmico al que fueron sometidos. La mullita incorpora en su composición un porcentaje de aluminio importante y ese aluminio no se solubiliza bajo la acción de la disolución de HF, tal y como se comprobó al estudiar la reactividad de la ceniza volante. El porcentaje de sílice reactiva de estos materiales, excepto para el caso de la arcilla roja RC₁₂₅₀, también disminuye, pero dicha disminución es moderada, por lo que la componente reactiva presente en estos materiales es fundamentalmente silíceo.

Salvo en el caso de la arcilla roja RC, las arcillas estudiadas experimentan una disminución en el contenido de fase reactiva como consecuencia de la temperatura, no obstante y

aunque este hecho podría tener repercusiones negativas en la reactividad de estos materiales, el aumento en el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las mismas podría compensar dicha bajada. El feldespato potásico, a diferencia de la mayoría de las arcillas estudiadas, experimenta un aumento significativo del porcentaje de fase reactiva como consecuencia de la pérdida de cristalinidad que experimenta este material al ser sometido a una temperatura de 1250 ° C.

4A.3.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE EL PORCENTAJE Y COMPOSICIÓN DE LA FASE REACTIVA

En la Figura 4A.3.5 se compara, gráficamente, el modo en que influye la temperatura del tratamiento térmico sobre la cantidad y la composición de la fase potencialmente reactiva presente en los aluminosilicatos de origen natural investigados. Para llevar a cabo dichas representaciones, se tomaron los valores obtenidos mediante ataque químico selectivo en medio ácido, salvo para el caso del feldespato potásico (KF), en cuyo caso se tomaron los resultados obtenidos en medio básico por los motivos comentados en el Apartado 4A.3.1.

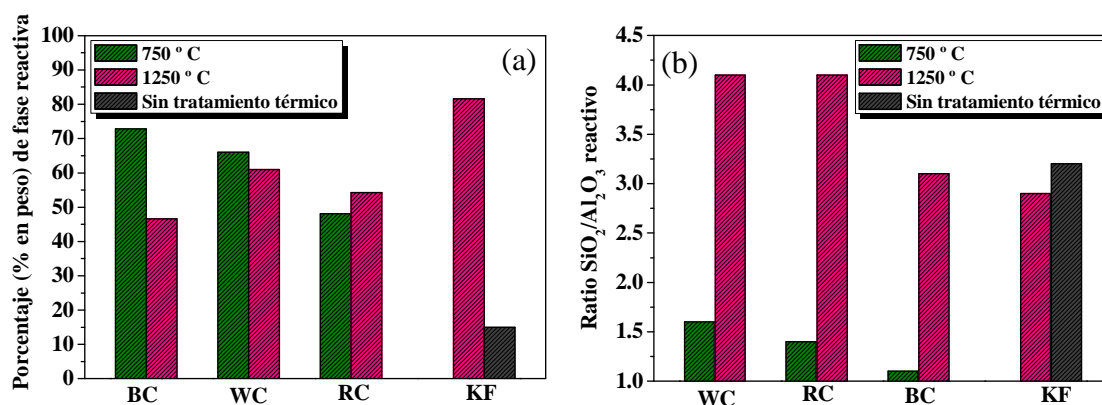


Fig. 4A.3.5 (a) Porcentaje de fase potencialmente reactiva y (b) ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos naturales investigados en función del tratamiento térmico.

A la vista de los resultados plasmados en la Figura 4A.3.5, se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

- En relación al porcentaje de fase potencialmente reactiva (ver Fig. 4A.3.5.a), se comprueba que el aumento de la temperatura del tratamiento térmico de 750 ° C a 1250 ° C

provoca una caída marcada en la cantidad de fase reactiva presente en la arcilla BC. Para el caso de las arcillas RC y WC, dicho aumento de temperatura no supone una disminución o aumento significativo de la cantidad de fase reactiva presente en estos materiales. Contrariamente, someter al feldespato potásico a una temperatura de 1250 ° C supone un aumento muy marcado del contenido de fase potencialmente reactiva con respecto al feldespato original.

- En relación al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo y para el caso de las arcillas, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico de 750 ° C a 1250 ° C supone, en todos los casos, un aumento muy significativo de dicho ratio. Tal y como se comentó anteriormente, esto es debido a la captación de una fracción importante del aluminio presente en cada material bajo la forma de mullita. El aluminio que forma parte de la mullita no reacciona, al menos de manera significativa, bajo las condiciones experimentales fijadas, lo que implica una disminución del aluminio presente en la fracción reactiva de estos materiales y consecuentemente, un aumento del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los mismos. En el caso del feldespato potásico, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo disminuye ligeramente como consecuencia del tratamiento térmico a 1250 ° C.

Desde el punto de vista del proceso de activación alcalina, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico hasta 1250 ° C no mejora, o incluso empeora, el potencial reactivo de las arcillas estudiadas. No obstante, el aumento que experimenta el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las mismas como consecuencia de dicho tratamiento térmico, podría compensar la menor reactividad potencial de estos materiales.

El feldespato potásico original no presenta una solubilidad lo suficientemente elevada en medio básico, sin embargo, el tratamiento térmico de este material a una temperatura de 1250 ° C conlleva un aumento muy significativo del porcentaje de fase reactiva de este material, lo que podría significar el posible empleo de este material como material de partida en el proceso de activación alcalina.

4.2 PARTE B

4B.1 ACTIVACIÓN ALCALINA: DESARROLLO DE RESISTENCIAS MECÁNICAS

En este Apartado se detallan las condiciones de procesamiento seleccionadas para la obtención de cementos alcalinos a partir de todos y cada uno de los aluminosilicatos, de forma individual, caracterizados en la parte A de este Capítulo; también se presentan los resultados obtenidos tras llevar a cabo la caracterización mecánica de cada una de las matrices cementantes generadas.

4B.1.1 CONDICIONES DE PROCESADO

La obtención de cementos alcalinos se llevó a cabo mediante la elaboración de probetas prismáticas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ con las pastas resultantes de mezclar los aluminosilicatos de partida con una disolución de hidróxido sódico 8M, tal y como se describió en el Capítulo 3 de la presente memoria de tesis. Todas las pastas obtenidas fueron sometidas a un proceso de curado de 20 horas en estufa a una temperatura de 85°C y una humedad relativa superior al 90 % con el fin de evitar la posible carbonatación de los cementos obtenidos [79]. En la Tabla 4B.1.1 queda recogida la denominación que, de ahora en adelante, recibirá cada uno de los materiales cementantes generados, así como el tipo de aluminosilicato empleado en cada caso y las condiciones de procesamiento (ratio “disolución alcalina/ conglomerante (S/B)”, activador alcalino, tiempo y temperatura de curado).

El ratio “S/B” empleado en cada caso fue siempre aquel que otorgaba a la pasta resultante una trabajabilidad adecuada. El valor de dicho ratio depende, en gran medida, del valor de la superficie específica del material en cuestión y este factor está, a su vez, fuertemente condicionado por la granulometría, la morfología de las partículas y la naturaleza de los materiales de partida (mayor o menor grado de cristalinidad).

Tabla 4B.1.1 Condiciones de procesado establecidas para la obtención de cementos alcalinos.

Cemento alcalino	Aluminosilicato	Activador alcalino	S/B	Condiciones de curado
WC₇₅₀-N8	WC ₇₅₀	NaOH 8M	0.85	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
WC₁₂₅₀-N8	WC ₁₂₅₀	NaOH 8M	0.30	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
BC₇₅₀-N8	BC ₇₅₀	NaOH 8M	0.55	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
BC₁₂₅₀-N8	BC ₁₂₅₀	NaOH 8M	0.30	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
RC₇₅₀-N8	RC ₇₅₀	NaOH 8M	0.55	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
RC₁₂₅₀-N8	RC ₁₂₅₀	NaOH 8M	0.30	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
KF₁₂₅₀-N8	KF ₁₂₅₀	NaOH 8M	0.38	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %
FA-N8	FA	NaOH 8M	0.35	20 h., 85 ° C, H.R. > 90 %

En la Tabla 4B.1.1 queda patente que las arcillas sometidas a un tratamiento térmico de 750 ° C, demandan una mayor cantidad de líquido para alcanzar una trabajabilidad adecuada que las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 ° C, lo cual, es coherente con los mayores valores de superficie específica que exhiben los materiales obtenidos a 750 ° C durante cinco horas (ver Capítulo 4, parte A, Fig. 4A.1.6).

El mayor o menor ratio “S/B” que requiere un material para alcanzar una consistencia óptima es un factor importante a tener en cuenta puesto que, por norma general, el empleo de ratios “S/B” elevados se traduce en la obtención de matrices más porosas y consecuentemente, menos resistentes [80-86]. Lógicamente, a la hora de discutir los valores de resistencia a compresión obtenidos, habrá que tener en consideración que los cementos investigados han sido preparados con distintos ratios “S/B” lo que, sin duda, puede influir en el desarrollo mecánico del material. Sin embargo, en este caso particular, se considera que el impacto producido por mantener un ratio “S/B” constante a expensas de alcanzar una trabajabilidad adecuada en el desarrollo mecánico-resistente de los cementos en cuestión, podría ser mayor que aquel derivado del empleo de distintos ratios “S/B” con el fin de alcanzar una trabajabilidad adecuada. Dada la trascendencia de este factor, en el Capítulo 5 de esta tesis doctoral, se llevará a cabo un estudio pormenorizado en torno al efecto que induce dicho factor sobre la naturaleza de los cementos alcalinos.

4B.1.2 ENSAYOS MECÁNICOS

En la Figura 4B.1.1 se presentan las resistencias mecánicas a compresión que desarrollan los cementos alcalinos producidos a partir de los aluminosilicatos investigados.

Antes de discutir los resultados obtenidos, cabe destacar que ninguno de los aluminosilicatos originales (sin tratamiento térmico previo) es capaz de fraguar y endurecer tras ser activado con una disolución de hidróxido sódico 8M y ser sometido a un proceso de curado de 20 horas a 85 ° C. Este comportamiento se asocia con la elevada cristalinidad de estos materiales y consecuentemente, con su baja reactividad ante el proceso de activación alcalina, tal y como han constatado distintos autores con anterioridad [1-3, 87]. No obstante, cuando los aluminosilicatos investigados son sometidos a un tratamiento térmico previo adecuado, son capaces de fraguar y endurecer tras 20 horas de curado a 85 ° C (ver Fig. 4B.1.1).

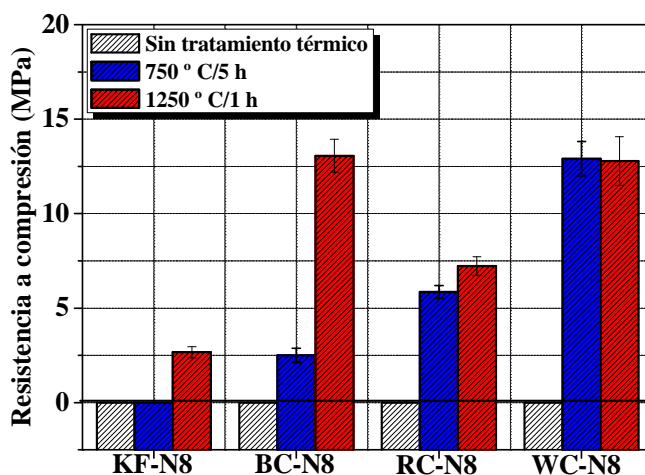


Fig. 4B.1.1 Resistencias mecánicas a compresión generadas por los cementos alcalinos obtenidos a partir de los aluminosilicatos de partida antes (columnas rayadas) y después de los tratamientos térmicos a 750 ° C (columnas azules) y 1250 ° C (columnas rojas). **MPa:** Mega Pascales.

A la vista de los resultados recogidos en la Fig. 4B.1.1, se observa que, en general, aumentar la temperatura del tratamiento térmico de 750 ° C a 1250 ° C, no produce una mejora significativa de la resistencia a compresión de los cementos producidos excepto para la arcilla BC, en cuyo caso, la resistencia a compresión aumenta notablemente al incrementar la temperatura del tratamiento térmico al que es sometido el material. En este

caso, hay que tener en cuenta que la arcilla BC₇₅₀ presenta una granulometría más gruesa que el resto de los materiales investigados (Capítulo 4, parte A, Fig. 4A.1.5) lo que, muy probablemente, merma su potencial reactivo. Tras someter a la arcilla BC a una temperatura de 1250 ° C, el material resultante fue sometido a un proceso de molienda tras el cual, el 80 % de material presenta un diámetro de partícula inferior a 45 micras. En este caso, por lo tanto, se cree que el aumento de la resistencia a compresión observado entre los cementos BC₇₅₀-N8 y BC₁₂₅₀-N8 se debe no sólo al efecto del tratamiento térmico en sí, sino también al efecto beneficioso de la molienda.

Para el caso del feldespato potásico se observa que, si bien la resistencia a compresión del cemento KF₁₂₅₀-N8 es muy baja, tras el tratamiento térmico es capaz de fraguar y endurecer contrariamente a lo observado cuando no se realiza tratamiento térmico previo.

Los resultados obtenidos indican que, al menos inicialmente, un incremento térmico de 500 ° C, no afecta significativamente al desarrollo mecánico resistente de los cementos obtenidos mediante la activación alcalina de arcillas comunes

4B.1.3 CORRELACIÓN ENTRE LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN Y LOS PARÁMETROS COMPOSICIONALES Y DE REACTIVIDAD

La resistencia a compresión de los cementos alcalinos está influenciada por múltiples factores tales como la cantidad de gel N-A-S-H generado en el sistema; el ratio Si/Al de dicho gel; el grado de zeolitización de la matriz cementante; las condiciones de procesado (temperatura y tiempo de curado, alcalinidad del activador y ratio “S/B”); etc. [66, 68, 69, 85, 86, 88-93]. Para unas condiciones de procesado constantes, tanto la cantidad de gel N-A-S-H generado durante el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos como el ratio SiO₂/Al₂O₃ del mismo, dependen directamente de la naturaleza de los materiales de partida.

Las condiciones de procesado (temperatura y tiempo de curado, alcalinidad del activador y ratio “S/B”) pueden ser modificadas con el objetivo de optimizar el rendimiento de las reacciones que tienen lugar durante la activación alcalina, sin embargo, el porcentaje de fase reactiva y el ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo son factores inherentes a las materias primas y

su optimización requiere un profundo conocimiento previo de las mismas. Por otro lado, se sabe que dichos factores son clave para el deseado desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos [56, 65, 67, 70], no obstante, aun no se ha evaluado cual de estos factores: porcentaje de fase potencialmente reactiva o ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los materiales de partida, es dominante en el normal desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos. En esta investigación, por motivos comparativos, también se incluyó el estudio del cemento obtenido a partir de la ceniza volante caracterizada en la parte A del Capítulo 4 de esta memoria (ver Apartados 4A.2 y 4A.3). Este cemento se obtuvo manteniendo constantes las condiciones de procesamiento establecidas para el caso de los aluminosilicatos de origen natural (ver Tabla 4B.1.1).

4B.1.3.1 Conglomerante: arcillas comunes tratadas a 750 ° C y ceniza volante tipo F

En la Figura 4B.1.2 se presentan las resistencias a compresión de cada uno de los cementos alcalinos obtenidos junto con los porcentajes de fase potencialmente reactiva y los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos determinados para cada aluminosilicato de partida en la parte A del Capítulo 4 (ver Apartado 4A.3) con el fin de comprobar si existe una correlación entre dichos factores y la resistencia a compresión de los cementos alcalinos producidos. En este estudio no se consideró el feldespato potásico puesto que no fue tratado a la temperatura de 750 ° C.

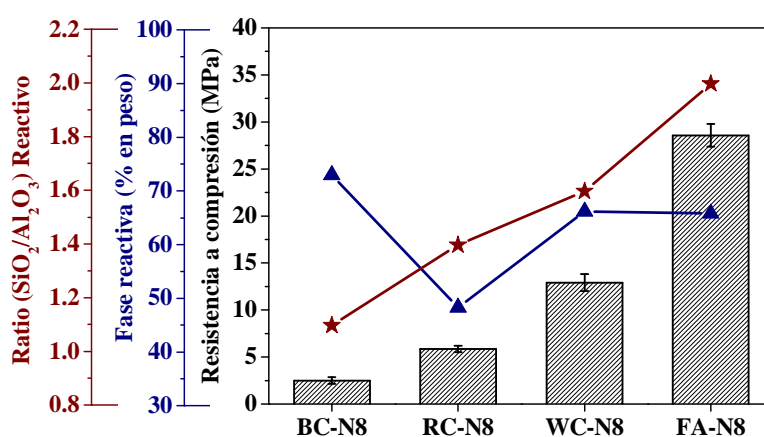


Fig. 4B.1.2. Resistencia a compresión (MPa)* (barras grises), fase potencialmente reactiva (▲) y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo (★) de los cementos producidos a partir de las arcillas de partida tratados a 750 ° C durante cinco horas y de una ceniza volante. *MPa: Mega Pascals.

Si se comparan los valores de resistencia a compresión registrados, con el porcentaje de fase potencialmente reactiva de los materiales de partida, se observa que una mayor cantidad de fase reactiva no implica, necesariamente, el desarrollo de una mayor resistencia a compresión pese a que, por norma general, cabe esperar que una mayor cantidad de fase reactiva en las materias primas implique la obtención de un mayor porcentaje de productos de reacción (gel N-A-S-H) y por lo tanto, una resistencia a compresión mayor. En la gráfica recogida en la Fig. 4B.1.2 se observa que los materiales FA y WC exhiben una “reactividad” similar (contenido similar de fase reactiva) y sin embargo, la resistencia a compresión de los cementos producidos a partir de estos materiales (FA-N8 y WC₇₅₀-N8) difiere sensiblemente. Lo mismo ocurre con el cemento obtenido a partir de la arcilla BC₇₅₀.

Al comparar la resistencia a compresión con los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos calculados para cada uno de los aluminosilicatos investigados se observa que la resistencia a compresión es tanto mayor cuanto mayor es el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo del aluminosilicato de partida, es decir, ambas variables exhiben una relación directamente proporcional.

El análisis conjunto de estos resultados sugiere que, si bien los materiales de partida han de presentar un mínimo de fase reactiva para que el proceso transcurra satisfactoriamente [21], el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos está más influenciado por la composición de la fase reactiva (ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo) que por la cantidad de la misma. En otras palabras, un elevado contenido de fase potencialmente reactiva no compensa un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo inadecuadamente bajo.

Lógicamente, otros factores tales como la relación “líquido/sólido” empleada juegan un papel relevante en el desarrollo mecánico resistente de los cementos. A este respecto, cabe mencionar que la arcilla WC₇₅₀ es el material que demanda una mayor cantidad de líquido (“S/B” = 0.85) y aun así, exhibe una mayor resistencia a compresión que los cementos producidos a partir de las arcillas BC y RC. Esto sugiere que, pese a que el empleo de ratios “S/B” elevados actúa en detrimento de la resistencia mecánica, otros factores tales como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo o la cantidad de fase potencialmente reactiva parecen tener una mayor incidencia en el desarrollo mecánico-resistente de estos materiales.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el empleo de una mayor cantidad de activador alcalino implica la incorporación de una mayor cantidad de sodio en el sistema lo que, obviamente, también puede influir en el desarrollo mecánico de estos materiales [94, 95]. El sodio no fijado en los productos de reacción (exceso de sodio), se carbonata rápidamente al entrar en contacto con el CO₂ atmosférico y tal y como han constatado varios autores, la carbonatación de la pasta da lugar a una caída de la resistencia a compresión [66, 94, 95]. Cabe esperar que cuanto mayor sea el exceso de sodio en el sistema mayor sea el grado de carbonatación de las pastas. No obstante, tal y como se comentó en el Apartado 4B. 1 de este Capítulo, el proceso de curado se llevó a cabo bajo condiciones de humedad relativa superiores al 90 % con el fin de evitar, en la medida de lo posible, la carbonatación de las pastas [79]. Además, los ensayos mecánicos se llevaron a cabo inmediatamente después de concluir el proceso de curado por lo que, en este caso particular, el exceso de sodio no debería influir de una manera determinante y no debería impedir la comparación, al menos de manera aproximada, entre los cementos investigados tal y como sugieren los resultados obtenidos.

4B.1.3.2 Conglomerante: aluminosilicatos naturales tratados a 1250 ° C

En la Figura 4B.1.3 se presentan las resistencias a compresión de cada uno de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los aluminosilicatos de origen natural tratados a una temperatura de 1250 ° C. Junto con los valores de resistencia a compresión registrados, se presentan los porcentajes de fase reactiva y los ratios SiO₂/Al₂O₃ reactivos de cada uno de los materiales (Capítulo 4, parte A, Apartado 4A.3).

En base a las observaciones realizadas en el epígrafe anterior, cabría esperar que las resistencias a compresión de los cementos obtenidos a partir de los aluminosilicatos naturales tratados a una temperatura de 1250 ° C fuesen superiores a las que desarrollan los cementos obtenidos a partir de las arcillas térmicamente tratadas a una temperatura de 750 ° C ya que los ratios SiO₂/Al₂O₃ reactivos calculados para estos materiales son notablemente superiores a los de aquellos tratados a una temperatura de 750 ° C (ver Capítulo 4, parte A, Tabla 4A.3.4). Sin embargo, los resultados obtenidos indican que, en la mayoría de los casos estudiados, la resistencia a compresión de los cementos obtenidos

no se modifica de manera significativa en función del tratamiento al que han sido sometidos los aluminosilicatos de partida.

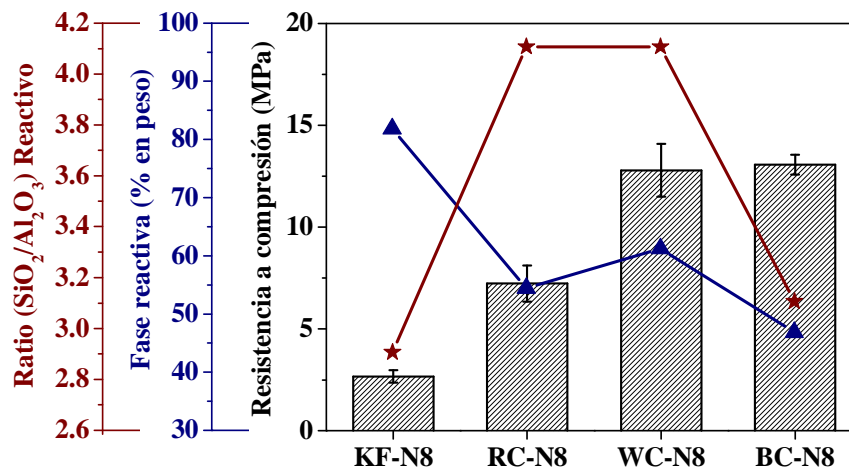


Fig. 4B.1.3 Resistencia a compresión (MPa)* (barras grises), fase potencialmente reactiva (▲) y ratio $(SiO_2/Al_2O_3)_{\text{Reactivo}}$ (★) de los cementos producidos a partir de cada uno de los aluminosilicatos de partida tratados a 1250 °C durante una hora. *MPa: Mega Pascals.

De manera análoga a lo que sucedía para el caso de los aluminosilicatos tratados a una temperatura de 750 °C, el contenido de fase potencialmente reactiva de los aluminosilicatos estudiados tampoco exhibe una correlación coherente con el desarrollo mecánico resistente de los cementos obtenidos a partir de los mismos. A este respecto, hay que tener presente que el porcentaje de fase potencialmente reactiva calculado indica la cantidad máxima de material que es susceptible de reaccionar para dar lugar a la formación de los productos de reacción (gel N-A-S-H y zeolitas). No obstante, el grado de reacción en un momento dado, no tiene por que ser del 100 %. De igual manera, el ratio SiO_2/Al_2O_3 reactivo de un aluminosilicato dado no tendría por que coincidir, necesariamente, con el ratio SiO_2/Al_2O_3 de los productos de reacción pudiendo presentar un valor inferior si las reacciones de activación alcalina no se han completado o si la reacción del material de partida se ve ralentizada por algún motivo [96]. Este hecho será discutido con más detalle en los sucesivos apartados.

4B.2 GRADO DE REACCIÓN y RATIO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DEL GEL N-A-S-H

La cuantificación del grado de reacción se llevó a cabo mediante un ataque químico selectivo con una disolución de HCl 1:20 en volumen siguiendo el procedimiento establecido por Fernández-Jiménez et al [97]. Este procedimiento permite disolver selectivamente los productos de reacción producidos durante el proceso de activación alcalina (gel N-A-S-H y zeolitas), dejando prácticamente inalterado, el material silicoaluminoso de partida que no ha reaccionado tras dicho proceso.

En base a esta metodología, se cuantificó, de manera específica, la cantidad de silicio y aluminio que está formando parte de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H) analizando mediante ICP el lixiviado resultante tras el ataque químico selectivo con HCl 1:20 de cada uno de los cementos investigados (ver Capítulo 3, Apartado 3.3.2).

La cuantificación del grado de reacción y la determinación del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H producido en cada matriz cementante debería permitir profundizar no solo en torno a la bondad de la metodología planteada en el apartado anterior, sino también, en torno a la influencia e interacción de dichos parámetros en la naturaleza de los productos de reacción.

4B.2.1 CONGLOMERANTE: ARCILLAS COMUNES TRATADAS A 750 ° C

En la Tabla 4B.2.1 se recogen los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción de cada uno de los cementos producidos a partir de las arcillas térmicamente activadas a una temperatura de 750 ° C durante 5 horas y el porcentaje de sílice y alúmina que forma parte de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H).

Los resultados obtenidos mediante ataque químico con una disolución de HCl 1:20 revelan que, bajo las condiciones experimentales establecidas, el cemento WC₇₅₀-N8 es el que exhibe un mayor porcentaje de productos de reacción, seguido por el cemento BC₇₅₀-N8 y

por último, el cemento RC₇₅₀-N8. Por otra parte, cabe destacar que siendo la arcilla BC₇₅₀ la que presenta un mayor porcentaje de fase potencialmente reactiva (ver Tabla 4A.3.1), no es la arcilla que da lugar a un mayor porcentaje de productos de reacción. Esto indica que otros factores de carácter cinético, a parte de la cantidad de material potencialmente reactivo presente en un material, condicionan el porcentaje de productos de reacción generados mediante el proceso de activación alcalina.

Tabla 4B.2.1 Grado de reacción (α) y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados a partir de las arcillas tratadas a 750 ° C/5h. Los resultados se dan en % en peso de cemento.

CEMENTO	α (% peso)	% en peso de sílice y alúmina en los productos de reacción			
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
WC ₇₅₀ -N8	70.0	21.4	13.8	35.2	1.6
BC ₇₅₀ -N8	54.0	12.0	9.0	21.0	1.3
RC ₇₅₀ -N8	43.0	10.8	8.0	18.8	1.4

Se ha explicado con anterioridad que parte del sodio procedente del activador alcalino no fijado en los productos de reacción puede permanecer en el cemento obtenido como carbonato sódico. El carbonato sódico es susceptible de solubilizarse durante el ataque químico con HCl 1:20. Por otro lado, los materiales de partida están compuestos, además de por fases silicoaluminosas, por otros óxidos minoritarios tales como el CaO, Fe₂O₃ etc. Estos óxidos, que no están formando parte, necesariamente, de los productos de reacción, también pueden solubilizarse, al menos parcialmente, en HCl 1:20.

Puesto que tanto la cantidad de estos óxidos, como la cantidad de carbonato sódico, por pequeña que sea, presente en los cementos alcalinos obtenidos puede variar en función del cemento analizado, del ratio “S/B” con el que se elaboran los cementos alcalinos o la propia naturaleza composicional de los productos de reacción (geles con un menor contenido de aluminio incorporarán una menor cantidad de sodio en su composición), parece más adecuado valorar el grado de reacción de los distintos cementos obtenidos, no en función del porcentaje de cemento disuelto en HCl 1:20 (α), sino en función del porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ presente en los productos de reacción. El porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ proporciona una medida directa del rendimiento del proceso y tanto dicho

porcentaje, como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ juegan un papel determinante en el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos.

Si se analiza ahora el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en cada sistema cementante se comprueba que dicho ratio es coherente con los valores de los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de cada uno de los materiales de partida empleados (apartado 4A.3.1.2, ver Tabla 4A.3.2). De esta manera, los productos de reacción generados en el sistema cementante $\text{WC}_{750}\text{-N8}$ presentan el mayor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguido por los generados en el sistema cementante $\text{RC}_{750}\text{-N8}$ y por último, los obtenidos en el caso del sistema cementante $\text{B.C}_{750}\text{-N8}$.

En la Figura 4B.2.1 se correlacionan gráficamente los resultados recogidos en la Tabla 4B.2.1 con la resistencia a compresión de cada uno de los cementos investigados.

El mayor contenido de silicio del gel N-A-S-H precipitado en el sistema cementante $\text{WC}_{750}\text{-N8}$, junto con el mayor porcentaje de productos de reacción de este material, justifica la mayor resistencia a compresión que desarrolla este material frente a las otras dos arcillas estudiadas a pesar de que la elaboración de este cemento requirió el empleo de un ratio “S/B” muy superior al del resto de los cementos investigados (ver Tabla 4B.1.1).

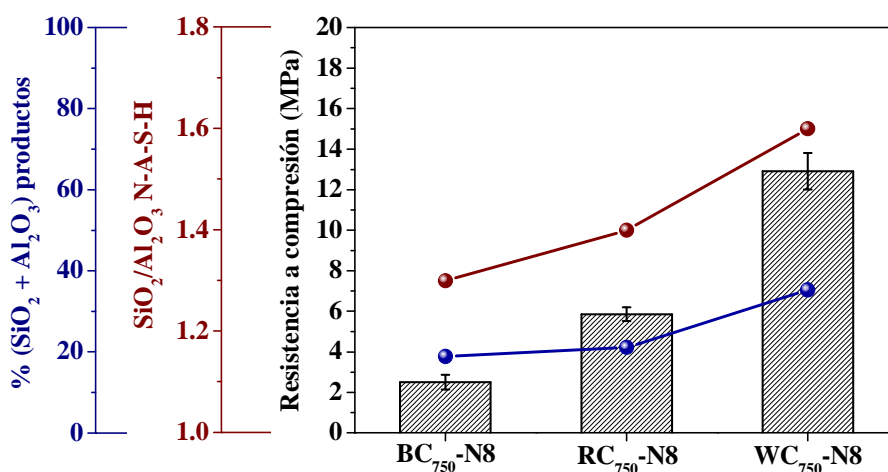


Fig. 4B.2.1 Resistencia a compresión frente al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la suma $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción.

Tal y como se acaba de comentar, el porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ presente en los productos de reacción de los cementos $\text{BC}_{750}\text{-N8}$ y $\text{RC}_{750}\text{-N8}$ es muy similar (ligeramente inferior para el caso del cemento $\text{RC}_{750}\text{-N8}$) y sin embargo, la resistencia a compresión de este último es superior.

De manera análoga a lo observado en el apartado anterior, si se comparan los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción con la resistencia a compresión de los cementos estudiados, todo parece indicar que la composición del gel y no tanto la cantidad generada del mismo, tiene un mayor impacto en el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos elaborados.

4B.2.2 CONGLOMERANTE: ALUMINOSILICATOS TRATADOS A 1250 ° C

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción de los cementos elaborados a partir de los aluminosilicatos térmicamente activados a una temperatura de 1250 ° C durante una hora y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción, principalmente gel N-A-S-H (ver Tabla 4B.2.2).

Tabla 4B.2.2 Grado de reacción y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción de los cementos obtenidos a partir de los aluminosilicatos tratados a 1250 ° C/1h.

CEMENTO	α (%)	% en peso de sílice y alúmina en los productos de reacción			
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{WC}_{1250}\text{-N8}$	22.0	2.3	3.4	5.7	0.7
$\text{BC}_{1250}\text{-N8}$	23.0	4.2	4.0	8.2	1.1
$\text{RC}_{1250}\text{-N8}$	21.4	3.2	3.4	6.6	0.9
$\text{KF}_{1250}\text{-N8}$	41.8	13.5	6.4	19.9	2.1

Si se analizan los resultados obtenidos para el caso de los cementos $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y se comparan dichos resultados con la resistencia a compresión que desarrolla cada uno de ellos, queda patente que los resultados obtenidos mediante ataque químico selectivo con una disolución de HCl 1:20 no son coherentes; por un lado, los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculados para los productos de reacción son anormalmente bajos, especialmente teniendo en cuenta que los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de los

aluminosilicatos de partida son considerablemente superiores (ver Capítulo 4, Tabla 4A.3.3). Por otro lado, la cantidad de alúmina y sílice solubilizada es muy baja e inicialmente, no parece ser coherente con la resistencia a compresión que desarrollan estos materiales.

Contrariamente, el cemento KF₁₂₅₀-N8 exhibe un mayor grado de reacción y los productos de reacción generados en este caso presentan un mayor ratio SiO₂/Al₂O₃ inicialmente óptimo, lo que no es coherente con la baja resistencia a compresión que desarrolla este material (~ 2.7 MPa).

A la vista de lo inesperado de estos resultados, se procedió a repetir el mismo protocolo experimental con cada uno de los cementos investigados pero los resultados obtenidos fueron similares.

Una vez descartada la posibilidad de que los resultados obtenidos tuviesen su origen en un posible error experimental, se valoró la posibilidad de que las modificaciones que experimentan los aluminosilicatos de partida como consecuencia de ser sometidos a una temperatura de 1250 ° C estuvieran invalidando, de alguna manera, la metodología llevada a cabo.

Puesto que el ataque químico selectivo con HCl 1:20 no parece afectar de igual manera a los cementos obtenidos a partir de las arcillas y el feldespato potásico tratados a una temperatura de 1250 ° C, ambos tipos de materiales se discutirán por separado.

4B.2.2.1 Arcillas tratadas a 1250 ° C

Dada la naturaleza común de las arcillas WC₁₂₅₀, BC₁₂₅₀ y RC₁₂₅₀, se seleccionó el residuo resultante de atacar el cemento WC₇₅₀-N8 con HCl 1:20 para ser estudiado mediante FTIR.

En la Figura 4B.2.2 se representan, conjuntamente, los espectros FTIR correspondientes a la arcilla WC₁₂₅₀ (espectro negro), al cemento alcalino WC₁₂₅₀-N8 (espectro rojo) y al residuo resultante de atacar al cemento WC₁₂₅₀-N8 con una disolución de HCl 1:20

(espectro azul). Los espectros FTIR de cada uno de los cementos investigados se estudiarán detalladamente más adelante por lo que, en este caso, únicamente se resaltaré aquella información que ayude a clarificar lo que le sucede a estos materiales durante el ataque selectivo en medio ácido con HCl 1:20.

En el espectro correspondiente al cemento alcalino WC₁₂₅₀-N8 (espectro rojo) cabe destacar la presencia de una banda de vibración considerablemente ancha e intensa en la que se puede diferenciar la contribución de dos bandas de vibración principales centradas en torno a 1091.2 cm⁻¹ (banda 1) y 1027.4 cm⁻¹ (banda 2). La banda centrada a mayor frecuencia puede asociarse con la vibración de los enlaces T—O (T = Si, Al) de la fracción de material que no ha reaccionado tras el proceso de activación alcalina. La banda localizada a menor frecuencia tiene su origen en la vibración de los enlaces T—O del gel N-A-S-H producido durante dicho proceso [55, 56, 64, 98-100].

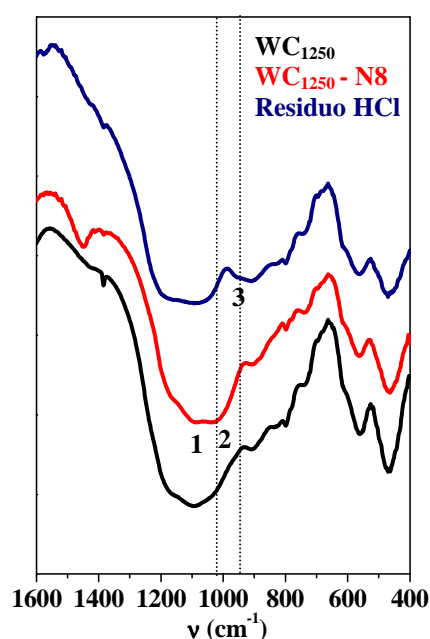


Fig. 4B.2.2 Espectros FTIR correspondientes a la arcilla WC₁₂₅₀ (espectro negro), al cemento alcalino WC₁₂₅₀-N8 (espectro rojo) y al residuo resultante tras el ataque químico selectivo con HCl 1:20 de dicho cemento (espectro azul).

Si se compara el espectro FTIR correspondiente al cemento WC₁₂₅₀-N8 (espectro rojo) con el espectro FTIR que genera este material tras el correspondiente ataque con HCl 1:20 (espectro azul), se puede apreciar como la banda de vibración principal aparece desplazada

hacia mayores frecuencias, lo que indica que la contribución del gel N-A-S-H al espectro ha desaparecido, o lo que es lo mismo, que dicha fase se ha solubilizado tras el ataque con HCl 1:20.

Por otro lado, en el espectro correspondiente al residuo generado tras el ataque con HCl se detecta la presencia de una banda de vibración que no está presente en el espectro del cemento estudiado (espectro rojo) ni en el aluminosilicato de partida, WC₁₂₅₀ (espectro negro). Esta nueva banda de vibración aparece localizada en torno a 950 cm⁻¹ (banda 3) y podría asociarse con una de las bandas características del gel de sílice [101-104].

A la vista de las observaciones realizadas, todo parece indicar que parte de la sílice presente en los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (principalmente gel N-A-S-H), se disuelve en HCl 1:20 para luego polimerizar como gel de sílice. El espectro FTIR del residuo insoluble en HCl 1:20 constata que el gel de sílice permanece en dicho residuo y consecuentemente, no se cuantifica como sílice perteneciente a los productos de reacción.

La razón por la cual la formación de dicho gel no se ha detectado en los cementos producidos a partir de los aluminosilicatos tratados a una temperatura de 750 ° C podría tener su explicación en la distinta composición que presentan las fases reactivas de estos materiales en función de la temperatura a la que se lleve a cabo el tratamiento térmico y consecuentemente, en la distinta composición de los productos de reacción generados a partir de los mismos

El tratamiento de las arcillas investigadas a una temperatura de 750 ° C da lugar a una fase amorfa (fundamentalmente metacaolinita) que, en función de la arcilla de partida, presenta unos ratios SiO₂/Al₂O₃ reactivos comprendidos entre 1.1 y 1.7 (ver Capítulo 4, parte A, Tabla 4A.3.2). El tratamiento de estas mismas arcillas a una temperatura de 1250 ° C da lugar a la formación de una fase vítrea muy rica en sílice con ratios SiO₂/Al₂O₃ reactivos en torno a 4.0. En base a estas diferencias, parece razonable pensar que cuando los productos de reacción presentan un ratio SiO₂/Al₂O₃ elevado, el ataque con HCl favorece la formación de un gel de sílice en el medio, sin embargo, cuando el ratio SiO₂/Al₂O₃ de

los productos de reacción es menor (mayor contenido de aluminio), la formación de dicho gel no se ve favorecida [105-107].

Con el fin de contrastar esta hipótesis, se consideró oportuno repetir el ataque químico con HCl 1:20 con la salvedad de que, una vez separados residuo y lixiviado, se procedió a lavar el residuo resultante con 100 ml. de una disolución de Na_2CO_3 al 5 % en peso [108].

El gel de sílice es estable en medio ácido pero se solubiliza en medio alcalino. La disolución de carbonato sódico al 5 % en peso tiene un pH aproximado de 11.5 por lo que, previsiblemente, el gel de sílice presente en el residuo se va a disolver bajo la acción de dicha disolución. Por otro lado, el pH de la disolución de carbonato sódico no es, al menos inicialmente, lo suficientemente elevado como para disolver, de manera significativa, el material de partida que no ha reaccionado y dado que el proceso se va a llevar a cabo a temperatura ambiente (por lo general, la solubilización de los aluminosilicatos es lenta a temperatura ambiente) y el tiempo de contacto entre el residuo y la disolución de carbonato sódico es muy corto, la solubilización del material original es muy improbable. Por último, el residuo se lavó con agua destilada hasta pH neutro y posteriormente, se calcinó a 1000 ° C junto con el papel de filtro con el fin de cuantificar el porcentaje de material insoluble en HCl 1:20 y Na_2CO_3 .

En la Tabla 4B.2.3 se recogen los resultados obtenidos tras cuantificar la cantidad de sílice y alúmina presente en los productos de reacción generados tras la activación alcalina de los aluminosilicatos WC₁₂₅₀, BC₁₂₅₀ y RC₁₂₅₀ mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 y posterior lavado del residuo resultante primero con 100.0 ml de una disolución de Na_2CO_3 al 5 % en peso y a continuación, con agua destilada hasta pH neutro.

Tabla 4B.2.3 Grado de reacción y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción de los cementos obtenidos a partir de los aluminosilicatos tratados a 1250 ° C/1h.

CEMENTO	α (% en peso)	% en peso de sílice y alúmina en los productos de reacción			
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
WC ₁₂₅₀ -N8	34.8	18.6	4.0	22.6	4.6
BC ₁₂₅₀ -N8	39.5	19.4	4.7	24.1	4.1
RC ₁₂₅₀ -N8	37.5	17.8	4.0	21.8	4.5

Los resultados recogidos en la Tabla 4B.2.3 muestran un aumento significativo (con respecto a los resultados recogidos en la Tabla 4A.2.2) tanto en el grado de reacción, como en el porcentaje de sílice solubilizada en HCl 1:20 y posterior lavado con una disolución de Na_2CO_3 . Contrariamente, el porcentaje de alúmina solubilizada apenas se ve alterado por la acción del carbonato sódico, lo que confirma que, efectivamente, se forma un gel de sílice que posteriormente se disuelve en medio básico y a su vez, que los materiales de partida no se ven alterados por la disolución de Na_2CO_3 ya que, de ser así, cabría observar un aumento en el porcentaje de alúmina solubilizada. De lo anteriormente expuesto se deduce que, al atacar selectivamente estos materiales con HCl 1:20, es necesario incluir un paso más en el procedimiento experimental que garantice la disolución y cuantificación del gel de sílice formado como parte de los productos de reacción.

En la Figura 4.B.2.3 se representa, de manera conjunta, la resistencia a compresión de cada uno de los cementos obtenidos junto con el porcentaje de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ que se incorpora en los productos de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los mismos.

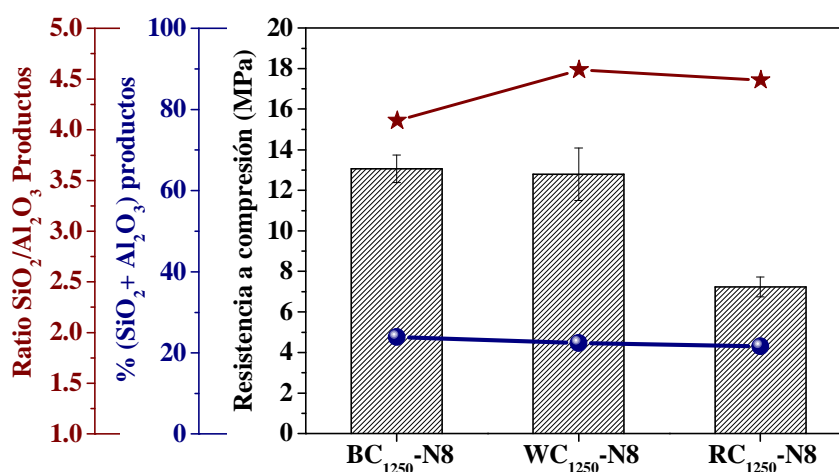


Fig. 4B.2.3 Resistencia a compresión (barras) frente al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (★) y la suma $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (●) obtenidos a partir de las arcillas térmicamente tratadas a 1250 °C.

Los nuevos resultados obtenidos ponen de manifiesto que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 °C es muy elevado (por encima de cuatro), tal y como cabía esperar atendiendo a los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de estos materiales (ver Apartado 4A.3.2, Tabla 4A.3.4) y el

porcentaje de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) incorporado en los productos de reacción es muy similar con independencia de la arcilla de partida.

Teniendo en cuenta que el empleo de las arcillas tratadas a una temperatura de 1250°C supone un aumento muy marcado del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H obtenido, cabría esperar, al menos inicialmente, una mejora sustancial de la resistencia a compresión de los cementos obtenidos a partir de las arcillas tratadas a 1250°C , pero no es así. Este hecho puede encontrar justificación en estudios al respecto que han confirmado que la velocidad de condensación y posterior precipitación del gel N-A-S-H se ve ralentizada en sistemas ricos en sílice ($\text{Si}/\text{Al} > 3$) [109, 110]. De este modo, es muy probable que parte de la sílice y alúmina proveniente de los aluminosilicatos de partida y cuantificada como producto de reacción mediante el ataque químico con HCl 1:20, no se haya polimerizado completamente.

4B.2.2.2 Feldespatos potásicos tratados a 1250°C

El cemento $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$ presenta un comportamiento en medio ácido (HCl 1:20 en volumen) opuesto al de los cementos elaborados a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 1250°C . En este caso particular, tanto el grado de reacción como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H presentan valores superiores a los que cabría esperar dada la baja resistencia a compresión que desarrolla este material ($\sim 2.7\text{ MPa}$).

Tal y como se comprobó mediante XRD, el tratamiento del feldespato potásico a una temperatura de 1250°C da lugar a un material fundamentalmente vítreo en el que la única fase cristalina detectada es el cuarzo (Fig. 4^a.1.9 b).

Una de las diferencias clave entre el feldespato potásico y las arcillas investigadas es el contenido de álcalis. Tal y como quedó patente tras el análisis de estos materiales mediante XRF, el contenido de álcalis presentes en el feldespato potásico es sensiblemente superior al que presentan las arcillas (ver Capítulo 4, parte A, Apartado 4A.1.2, Tabla 4A.1.3). Un mayor contenido de álcalis en el material de partida favorece la fusión del mismo si bien, también disminuye la estabilidad del vidrio obtenido en medio ácido [23].

En base a lo anteriormente expuesto, parece lógico pensar que durante el ataque químico del cemento KF₁₂₅₀-N8 con HCl 1:20 no sólo se están disolviendo los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina sino que también, se está disolviendo parte del KF₁₂₅₀ que no ha reaccionado.

Con el fin de comprobar esta hipótesis, un gramo KF₁₂₅₀ fue sometido a la acción de 250 ml. de HCl 1:20 de igual manera que los cementos investigados y se constató que tras dicho ataque se disuelve un 15 % en peso del material inicial. Este resultado confirma que el ataque químico con HCl 1:20 no es adecuado para cuantificar el grado de reacción de este material, puesto que los productos de reacción no se disuelven selectivamente sino que también se disuelve parcialmente el material de partida que no ha reaccionado. Esto da lugar a la cuantificación errónea, por exceso, del porcentaje de productos de reacción generados en este caso.

4B.2.3 CONGLOMERANTE: CENIZA VOLANTE TIPO F

El mismo procedimiento llevado a cabo para determinar el grado de reacción y el ratio SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción de los cementos alcalinos elaborados a partir de los aluminosilicatos de origen natural investigados se llevó a cabo con la ceniza volante. En la Tabla 4B.2.4 se recogen los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción del cemento obtenido a partir de la ceniza volante mediante activación alcalina (FA-N8) y el ratio SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción generados tras dicho proceso.

Tabla 4B.2.4 Grado de reacción (α) y ratio SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción del cemento FA-N8.

CEMENTO	α (% en peso)	% en peso de sílice y alúmina en los productos de reacción			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
FA-N8	50	11.4	7.6	19.0	1.5

Al igual que sucedía para el caso de los cementos elaborados a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 ° C, los resultados recogidos en la Tabla 4B.2.4 revelan que el contenido de sílice presente en los productos de reacción es inferior al esperado. Según los resultados obtenidos en la parte A del Capítulo 4 (ver Tabla 4A.3.2), el ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo de la ceniza volante tiene un valor aproximado de 2.1, por lo que cabría esperar

que los productos de reacción generados durante la activación alcalina de este material presentasen un ratio próximo a dos. Por otro lado, la resistencia mecánica a compresión del cemento FA-N8 es sensiblemente superior a la del resto de cementos ensayados lo que sugiere que tanto el grado de reacción como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H generado en este sistema deberían presentar valores superiores.

En base a la experiencia anterior, los resultados obtenidos sugieren que podría estar formándose gel de sílice durante el ataque selectivo del cemento FA-N8 con la disolución de HCl 1:20. Con el fin de comprobar tal hipótesis, el residuo generado tras el ataque químico con HCl 1:20 se lavó con 100.0 ml. de una disolución de carbonato sódico al 5 % en peso y se cuantificó el porcentaje de sílice y alúmina solubilizada tras dicho proceso. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla 4B.2.5.

Tabla 4B.2.5 Grado de reacción y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción del cemento FA-N8.

CEMENTO	α (% en peso)	% en peso de sílice y alúmina en los productos de reacción			
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
FA-N8	57.4	20.7	9.0	29.7	2.3

Nuevamente, el tratamiento del residuo resultante tras el ataque químico con HCl 1:20 con una disolución de carbonato sódico al 5 % en peso supone un aumento del porcentaje de sílice solubilizada mientras que el porcentaje de alúmina solubilizada apenas varía. Esto sugiere que la sílice adicional solubilizada no proviene de la ceniza volante que no ha reaccionado sino del gel de sílice formado en el medio de reacción.

Estos resultados sí son coherentes con los resultados obtenidos tras cuantificar el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de la ceniza volante y con la resistencia a compresión que desarrolla el cemento obtenido a partir de este material.

4B.2.4 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE EL PORCENTAJE Y COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En la Figura 4B.2.4 se comparan, gráficamente, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción y la cantidad de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ que pasa a formar parte de los productos de

reacción, en función de la temperatura del tratamiento térmico al que son sometidas las arcillas de partida.

Al analizar el efecto del tratamiento térmico de las arcillas de partida sobre la composición (Fig. 4B.2.4 a) y el porcentaje de productos de reacción ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) obtenidos a partir de las arcillas investigadas (Fig. 4B.2.4 b) se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

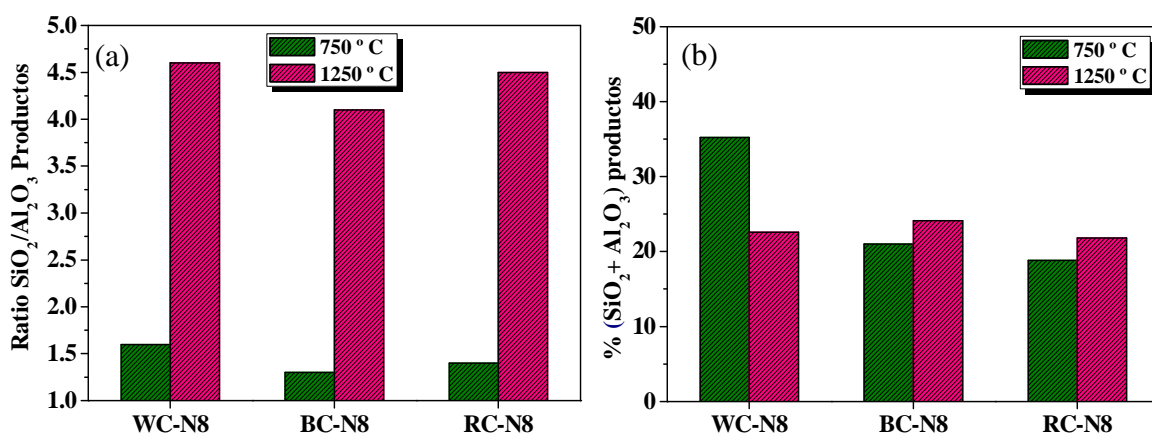


Fig. 4B.2.4 (a) Porcentaje de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) y (b) ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción en función de la temperatura del tratamiento térmico de las arcillas de partida.

Por un lado, queda patente que el aumento del tratamiento térmico de 750 °C a 1250 °C implica un aumento muy marcado del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos (Fig. 4B.2.4 a). Por otro lado, al comparar el porcentaje de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) que pasa a formar parte de los productos de reacción, se observa que para el caso de las arcillas BC y RC, el porcentaje de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) en los productos de reacción es muy similar con independencia del tratamiento térmico al que has sido sometidas dichas arcillas. Para el caso de la arcilla WC, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico supone una disminución de la cantidad de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) en los productos de reacción.

En este sentido, cabe destacar que el grado de reacción α (% en peso de cemento solubilizado) de los cementos obtenidos al emplear las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 °C, es significativamente inferior al de los cementos alcalinos elaborados a partir de las arcillas tratadas a 750 °C (ver Tablas 4B.2.3 y 4B.2.1), sin embargo, analizando en detalle los resultados obtenidos, se observa que aunque el grado de reacción (α : Porcentaje

en peso de cemento disuelto en HCl 1:20) disminuye, el porcentaje de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ presente en los productos de reacción de los cementos RC₁₂₅₀-N8 y BC₁₂₅₀-N8 es muy similar al porcentaje de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ presente en los productos de reacción de los cementos RC₇₅₀-N8 y BC₇₅₀-N8. Esta observación encuentra justificación en el hecho de que en los productos de reacción que precipitan en los sistemas cementantes BC₁₂₅₀-N8 y RC₁₂₅₀-N8 disminuye el porcentaje de Al_2O_3 pero aumenta ligeramente el porcentaje de SiO_2 (ver Tabla 4B.2.3). Por otro lado, la disminución en el porcentaje de Al_2O_3 implica, a su vez, una disminución de la cantidad de sodio necesario para compensar la carga negativa resultante de la coordinación tetraédrica del aluminio o lo que es lo mismo, de la cantidad de sodio incorporado en los productos de reacción, lo que se traduce en una disminución del grado de reacción sin que, necesariamente, disminuya el porcentaje de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ presente en los productos de reacción.

Esta observación es interesante porque evidencia que, cuando se compara el grado de reacción de materiales de distinta naturaleza (en este caso ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muy diferentes), es preferible evaluar el grado de reacción, no en función del porcentaje de cemento disuelto en HCl, sino en función de la cantidad de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ que pasa a formar parte de los productos de reacción.

En el caso del cemento WC₁₂₅₀-N8, disminuye tanto el grado de reacción (α) como el porcentaje de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ de los productos de reacción con respecto al cemento WC₇₅₀-N8 ya que, en este caso, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico implica, no solo una disminución en el contenido de Al_2O_3 , sino también, una disminución en el porcentaje de SiO_2 incorporado en los productos de reacción.

Todo lo observado en los Apartados 4B.2.1, 4B.2.2, 4B.2.3 y 4B.2.4 parece indicar que, cuando los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (fundamentalmente gel N-A-S-H) presentan un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2$, se favorece la formación de un gel de sílice en medio ácido (HCl 1:20). Dado que, tal y como se ha comprobado, dicho gel permanece en el residuo insoluble, la correcta cuantificación del porcentaje de sílice y alúmina que forma parte de los productos de reacción requiere el tratamiento del residuo resultante con una disolución básica capaz de disolver dicho gel

dejando, a su vez, inalterado, el material que no ha reaccionado. Por otro lado, los resultados obtenidos sugieren que el ataque químico con 250 ml. de HCl 1:20 durante cinco horas y agitación constante para determinar el grado de reacción del cemento generado a partir del feldespató potásico vítreo es demasiado enérgico y da lugar a la disolución de parte del vidrio que no ha reaccionado durante el proceso de activación alcalina.

En relación a los productos de reacción, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico de 750 ° C a 1250 ° C implica un aumento muy significativo del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin que ello se traduzca en una mejora de la resistencia a compresión de los cementos obtenidos.

4B.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Con el fin de profundizar en las particularidades de los productos de reacción obtenidos en función de la naturaleza del aluminosilicato de partida, se procedió a caracterizar los cementos elaborados desde un punto de vista mineralógico y estructural.

4B.3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: XRD

La caracterización mineralógica de los cementos se llevó a cabo mediante XRD. Junto con los difractogramas generados por los cementos investigados se presentan, a modo de referencia, los difractogramas de los materiales de partida previamente discutidos en la parte A del Capítulo 4 de esta memoria de tesis.

4B.3.1.1 Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C

En la Figura 4B.3.1 se presentan los difractogramas de los cementos alcalinos WC₇₅₀-N8, BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8.

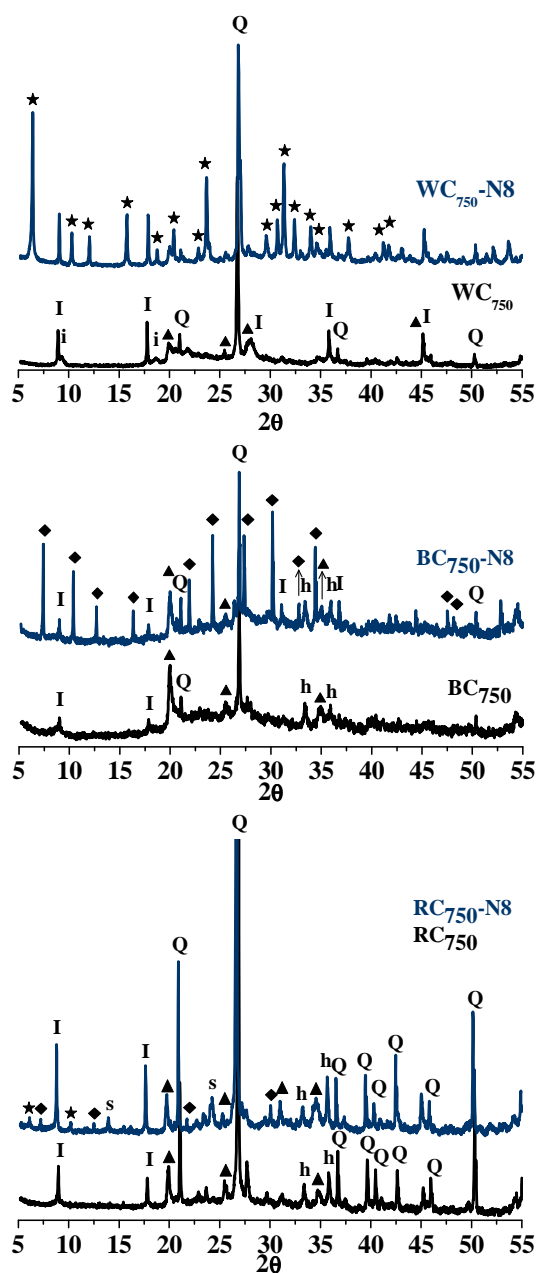


Fig. 4B.3.1 Difractogramas generados por los cementos alcalinos (difractogramas azules) obtenidos a partir de (a) la arcilla WC₇₅₀, (b) la arcilla BC₇₅₀ y (c) la arcilla RC₇₅₀

Leyenda: I: Illita ($(K, H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$), Q: Cuarzo (SiO_2), h: hematite (Fe_2O_3), ▲: Moscovita deshidroxilada ($KAl_3Si_3O_{11}$), s: hidroxisodalita ($Na_8(AlSiO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$), ◆: zeolita A ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 216H_2O$), ★: Faujasita ($Na_2Al_2Si_{3.3}O_{10.6} \cdot 7H_2O$).

Comparando los difractogramas generados por los aluminosilicatos de partida (difractogramas negros) con los difractogramas generados por los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos (difractogramas azules) quedan patentes diferencias

significativas que ponen de manifiesto que las reacciones de activación alcalina han tenido lugar. En todos los casos se puede apreciar como el halo atribuido a la componente amorfa de los materiales originales, se desplaza hacia mayores valores de 2θ ($2\theta = 25 - 40$). Esta modificación pone de manifiesto la formación de un gel silicoaluminoso alcalino hidratado (gel N-A-S-H) en los sistemas cementantes producidos [21, 111, 112].

En estos difractogramas también se detectan una serie de picos de difracción que no están presentes en los difractogramas generados por los materiales originales. Estos picos de difracción se asocian con especies zeolíticas (faujasita, hidroxisodalita, zeolita A) que cristalizan en el sistema como producto secundario de reacción.

Debido al carácter amorfo del gel N-A-S-H, no es posible extraer información directa sobre el mismo, ya sea composicional y/o estructural, mediante la técnica de difracción de rayos X. Mediante esta técnica, únicamente queda patente la formación de una fase que se asocia con dicho gel [21, 111, 112]. No obstante, el estudio de las zeolitas que cristalizan en cada sistema (en función de la naturaleza de los materiales de partida) puede proporcionar información en torno a la naturaleza del gel N-A-S-H obtenido. El gel N-A-S-H es considerado como el precursor de las zeolitas que cristalizan en los cementos alcalinos [111], por lo tanto, las particularidades composicionales de estas especies cristalinas podrían aportar una idea orientativa en torno a la naturaleza del gel N-A-S-H.

En el cemento alcalino producido a partir de la arcilla blanca WC₇₅₀ (Fig. 4B.3.1 a) cristaliza Faujasita. Esta zeolita puede presentar un amplio rango de ratios Si/Al, si bien, en este caso en concreto, presenta un ratio Si/Al nominal de 1.65 aproximadamente. En el caso del cemento alcalino obtenido a partir de la arcilla BC₇₅₀ (Fig. 4B.3.1 b) se detecta la cristalización de zeolita A (Si/Al = 1). Cuando se parte de la arcilla roja RC₇₅₀ (Fig. 4B.3.1 c) en el sistema cristaliza tanto faujasita como zeolita A y aparentemente, ambas zeolitas cristalizan en una proporción muy similar.

En los apartados anteriores se concluyó que los productos de reacción del cemento WC₇₅₀-N8, presentan un ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo superior al del cemento BC₇₅₀-N8 (ver Tabla 4B.2.1), por lo que es lógico que en el cemento WC₇₅₀-N8 cristalicen zeolitas con un ratio

Si/Al superior que las que cristalizan en el cemento BC₇₅₀-N8 (zeolita A, Si/Al = 1). Cuando se parte de la arcilla RC₇₅₀, cristalizan en el sistema dos tipos de zeolitas; Faujasita y zeolita A. El ratio SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción que precipitan en este caso es de 1.4 (ver Tabla 4B.2.1), valor ligeramente superior al de la arcilla BC₇₅₀ y ligeramente inferior al de la arcilla WC₇₅₀. En base a esta observación, parece razonable esperar que esta arcilla presente un comportamiento intermedio entre el de las dos arcillas anteriormente comentadas y que dicho comportamiento quede reflejado en la cristalización simultánea de las zeolitas que generan ambas arcillas por separado. Esta observación está en perfecta armonía con la premisa, ya establecida en la bibliografía, de que el gel N-A-S-H es un precursor zeolítico y por tanto, cabe esperar que estas fases cristalinas reflejen las características composicionales del gel N-A-S-H [111].

Por último, cabe destacar que, tal y como se observó durante el estudio del contenido de fase potencialmente reactiva presente en estos materiales (ver Apartado 4A.1.7), las fases cristalinas presentes en los aluminosilicatos de partida siguen detectándose tras el proceso de activación alcalina, es decir, las fases illita, cuarzo, moscovita, mullita etc., permanecen aparentemente inalteradas ante la acción de la disolución alcalina empleada.

4B.3.1.2 Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250 ° C

En la Figura 4B.3.2 quedan recogidos los difractogramas de los cementos alcalinos elaborados a partir de los aluminosilicatos de origen natural empleados en esta investigación tras ser sometidos a una temperatura de 1250 ° C durante una hora.

A la vista de los resultados obtenidos, el primer punto a destacar es que en estos sistemas no se detecta la presencia de especies zeolíticas. Únicamente, en el caso del cemento BC₁₂₅₀-N8, se detecta la presencia de una serie de picos de difracción que se corresponden bien con los picos de difracción característicos de la faujasita (Fig. 4B.3.2 b). No obstante, la baja intensidad de estos picos indica que esta fase ha cristalizado en muy pequeña cantidad.

La ausencia de especies zeolíticas en estos materiales puede justificarse en base a los trabajos realizados por De Silva et al. y Fletcher et al. [113-115] en los que se pone de manifiesto que el grado de zeolitización de los cementos alcalinos está fuertemente influenciado por el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de manera que, la cristalización de especies zeolíticas, o dicho con otras palabras, la transformación gel amorfo \rightarrow zeolita, se ve favorecida para ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bajos [114].

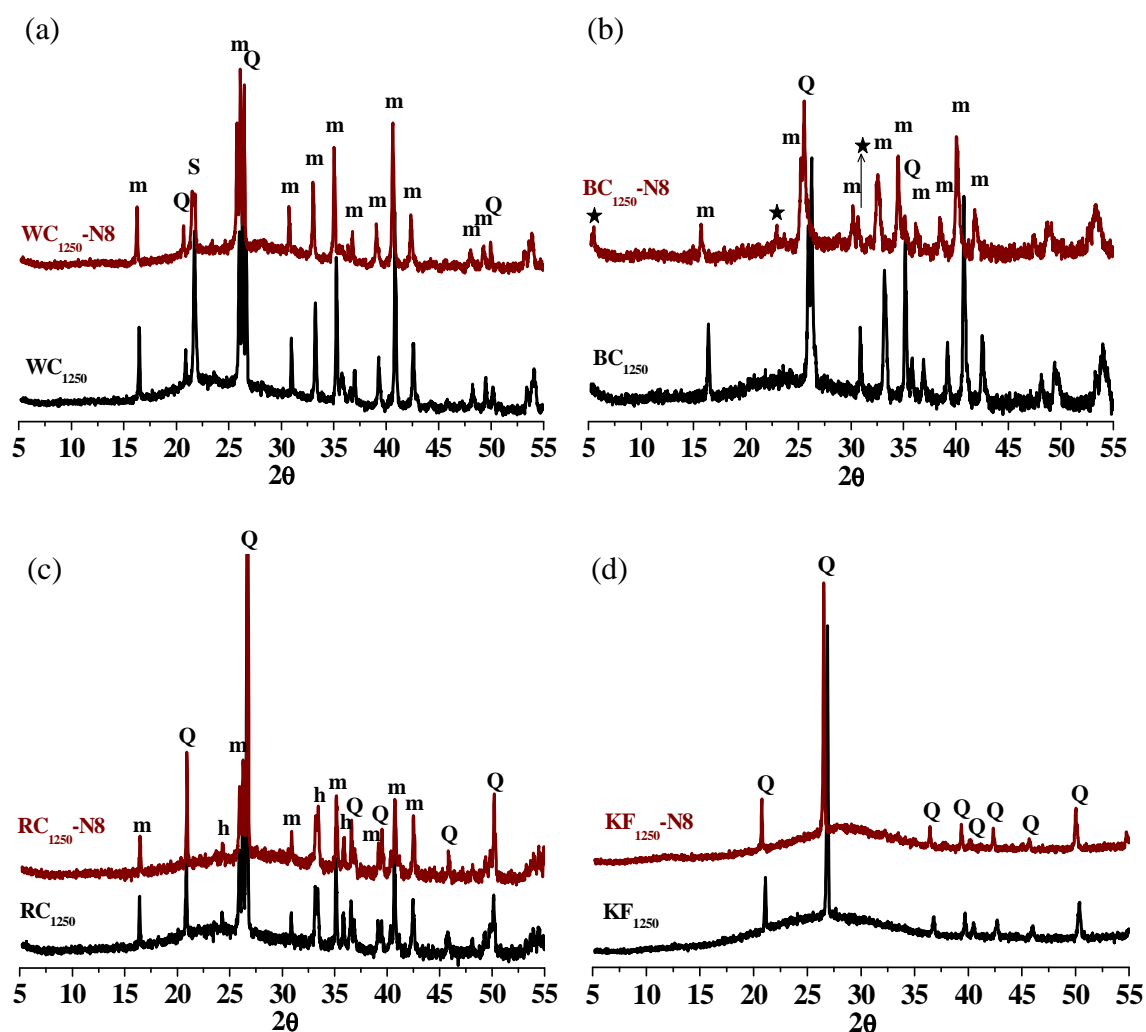


Fig. 4B.3.2 Difractogramas generados por los cementos alcalinos (difractogramas azules) obtenidos a partir de (a) la arcilla WC_{1250} , (b) la arcilla BC_{1250} , (c) la arcilla RC_{1250} y (d) el feldespato potásico KF_{1250} .

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), m: mullita ($\text{Al}_{4.4}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{9.6}$), h: hematite (Fe_2O_3), S: Silicato sódico potásico ($\text{Na}_{1.3}\text{K}_{0.7}\text{Si}_2\text{O}_5$), ★: Faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Tal y como se comprobó en la parte A del Capítulo 4 de esta memoria (ver Apartado 4A.3.2.2), la fase reactiva de los aluminosilicatos tratados térmicamente a una temperatura

de 1250 ° C es fundamentalmente silícea lo que, según los estudios anteriormente citados [113-115], dificultaría la cristalización de especies zeolíticas durante la activación alcalina de los mismos.

Por otro lado, en todos los difractogramas se puede apreciar el desplazamiento del halo asociado con la componente amorfa/vítrea de los materiales originales hacia mayores valores de 2θ , lo que evidencia la precipitación de gel N-A-S-H en todas y cada una de las matrices cementantes obtenidas [21, 111, 112]. Tal y como se ha observado con anterioridad, las fases cristalinas cuarzo y mullita permanecen prácticamente inalteradas durante el proceso de activación alcalina, sin embargo, el silicato sódico potásico (S) que se forma en la arcilla WC₁₂₅₀ como consecuencia del tratamiento térmico parece haber reaccionado parcialmente en medio básico. Si se analiza en detalle el pico de difracción principal de esta fase (Fig. 4B.3.2 (a), $2\theta = 21.7^\circ$), se pueden apreciar cambios en el perfil y la intensidad del mismo que parecen indicar que esta fase reacciona parcialmente durante el proceso de activación alcalina.

4B.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: FTIR

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras caracterizar los productos de reacción obtenidos por activación alcalina de los aluminosilicatos naturales estudiados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

4B.3.2.1 Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C

En la Figura 4B.3.3 se presentan los espectros FTIR generados por los cementos alcalinos WC₇₅₀-N8, BC₇₅₀-N8, BC₇₅₀-N8 (espectros A). A este respecto, hay que tener presente que, tal y como se observó en el Apartado 4B.2 del presente Capítulo, el rendimiento del proceso de activación alcalina no es del 100 % y por lo tanto, los cementos estudiados están constituidos por material de partida que no ha reaccionado (fase amorfa + fases cristalinas) y productos de reacción (gel N-A-S-H y zeolitas). Todas estas fases están formadas por tetraedros de sílice y alúmina con distintos ordenamientos estructurales, lo que provoca un solapamiento entre las vibraciones de dichas fases. Este solapamiento

dificulta enormemente la diferenciación de las múltiples fases que componen cada uno de los materiales investigados.

Tal y como se verá más adelante, la banda de absorción característica de la vibración de los enlaces T—O (T = Si, Al) del gel N-A-S-H suele ser fácilmente diferenciable dada su alta intensidad y dado el desplazamiento de esta banda con respecto a la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O de los aluminosilicatos de partida. Contrariamente, las bandas de absorción características de las zeolitas (producto secundario de reacción) son más difíciles de diferenciar ya que suelen presentar una baja intensidad. Con el objetivo de facilitar la diferenciación y asignación de estas bandas y de manera análoga a otros trabajos al respecto [64, 100], se registró el espectro FTIR generado por el residuo resultante (sin calcinar) de atacar a cada uno de los cementos obtenidos con una disolución de HCl 1:20. Puesto que esta disolución disuelve selectivamente los productos de reacción, el espectro FTIR del residuo generado representa, básicamente, la contribución de las fases que no han reaccionado durante el proceso de activación alcalina. Si al espectro generado por cada uno de los cementos se le resta el espectro de su residuo correspondiente, el espectro resultante representará, mayoritariamente, los productos de reacción precipitados durante el proceso de activación alcalina. En la Figura 4B.3.3 quedan recogidos los resultados obtenidos tras dicha operación. Los espectros denominados como “A” (azul oscuro) se corresponden con los espectros de los cementos alcalinos, los espectros denominados como “B” (espectros negros) se corresponden con los espectros de los residuos obtenidos tras el ataque selectivo con HCl 1:20. Los espectros “C” (espectros azul claro) son el resultado de restar los espectros “B” a los espectros “A”, es decir (A-B). En la Tabla 4B.3.1 se recogen las frecuencias a las que aparecen las bandas de absorción características de los productos de reacción del proceso de activación alcalina (gel N-A-S-H y zeolitas).

Comparando los espectros FTIR de los cementos alcalinos estudiados con aquellos que generan los aluminosilicatos de partida, se pueden apreciar variaciones significativas que evidencian las transformaciones estructurales que tienen lugar durante el proceso de activación alcalina. El primer punto a destacar, es el desplazamiento de la banda de vibración de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T = Si, Al) hacia menores frecuencias con respecto a la banda de vibración de los enlaces T—O de los materiales de partida. Para

el caso de los aluminosilicatos de partida, la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T = Si, Al) aparece localizada en torno a 1100 cm^{-1} (ver Capítulo 4, parte A, Apartado 4A.1.5). Tras el proceso de activación alcalina, dicha banda aparece centrada en torno a 1000 cm^{-1} . Este desplazamiento de la banda T—O hacia menores frecuencias se asocia con la formación del gel N-A-S-H [55, 56, 64, 98-100]. En la Tabla 4B.3.1 se recoge la frecuencia aproximada a la que aparece dicha banda para cada uno de los cementos estudiados.

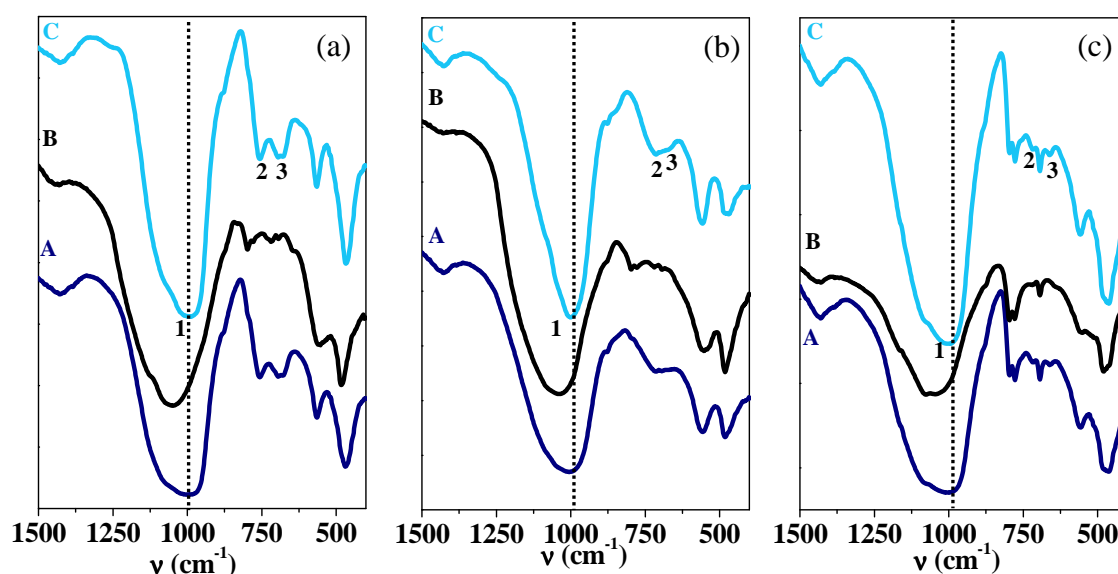


Fig. 4B.3.3 (A) Espectros de absorción infrarroja generados por los cementos (a) WC₇₅₀-N8, (b) BC₇₅₀-N8 y (c) RC₇₅₀-N8. (B) Espectros generados por los residuos generados en HCl 1:20. (C) Espectros correspondientes a la resta de los espectros A y B.
 ν = frecuencia expresada en cm^{-1} .

Tabla 4B.3.1 Frecuencia y asignación de las bandas de absorción características de los cementos alcalinos investigados.

	Banda	ν Experimental (cm^{-1})	ν Teórica (cm^{-1})	Asignación
WC ₇₅₀ -N8	1	998.7	~ 1000	T—O (N-A-S-H)
BC ₇₅₀ -N8	1	993.0		T—O (N-A-S-H)
RC ₇₅₀ -N8	1	993.7		T—O (N-A-S-H)
WC ₇₅₀ -N8	2	756.6	700 - 740	*D4R/S4R
BC ₇₅₀ -N8	2	713.5		D4R/S4R
RC ₇₅₀ -N8	2	718.7		D4R/S4R
WC ₇₅₀ -N8	3	677.2	600 - 630	*D6R/S6R
BC ₇₅₀ -N8	3	664.3		D6R/S6R
RC ₇₅₀ -N8	3	661.5		D6R/S6R

*D4R/S4R: Anillos dobles (D) o sencillos (S) de cuatro eslabones. *D6R/S6R: Anillos dobles (D) o sencillos (S) de seis eslabones.

También se observan cambios significativos en el perfil de los espectros al analizar el intervalo espectral comprendido entre $[800 - 500] \text{ cm}^{-1}$. En esta zona se detecta la aparición de bandas de vibración de baja intensidad que no están presentes en los aluminosilicatos de partida y que, por lo tanto, han de ser generadas por fases de nueva formación.

En esta región espectral, aparecen las bandas de vibración características de las unidades estructurales secundarias (SBU) de los aluminosilicatos con estructura tridimensional (tectosilicatos). Las zeolitas, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos, están formadas por tetraedros de silicio y aluminio unidos entre si formando anillos, dobles o sencillos, con un número de eslabones variable. A su vez, estos anillos se unen entre sí por compartición de oxígeno, dando lugar a una estructura tridimensional compleja con canales y cavidades.

Las unidades SBU presentan dos tipos de vibraciones externas: “*lattice*” y “*pseudolattice*”. Las vibraciones “*pseudolattice*” aparecen en la región espectral comprendida entre 500 y 800 cm^{-1} . Las vibraciones externas tipo “*lattice*” aparecen a frecuencias por debajo de los 400 cm^{-1} por lo que, debido al intervalo espectral estudiado, no pueden ser detectadas.

La frecuencia específica a la que aparecen estas bandas proporciona información sobre el número de eslabones de los anillos que componen las SBU y permiten elucidar si estos anillos son dobles o sencillos. Conocido el tipo de unidades estructurales que constituyen el material estudiado, se puede elucidar de qué tipo de zeolita específica se trata. No obstante, la posición de estas bandas de vibración, no solo depende del número de eslabones del anillo, sino también de factores tales como el ratio Si:Al, el tipo de cationes no tetraédricos, el grado de deformación de los anillos, el grado de hidratación de la zeolita en cuestión etc. [32-34, 116-121]. Todos estos factores influyen en la posición de estas bandas, por lo que la asignación de las mismas, resulta muy complicada.

En todos los espectros FTIR de los cementos alcalinos investigados se pueden detectar, con mayor o menor claridad, dos bandas de vibración que no aparecen en los espectros FTIR de los materiales de partida y que se encuentran localizadas en torno a $[700 - 760] \text{ cm}^{-1}$

(banda 2) y $[660 - 680] \text{ cm}^{-1}$ (banda 3). Según la bibliografía [32-34, 116-121], las bandas de absorción situadas a mayores frecuencias ($\nu_{\text{teórico}} = 700 - 740 \text{ cm}^{-1}$) se pueden asociar con la vibración de los enlaces T—O de anillos de 4 eslabones, ya sean dobles o sencillos. Las bandas localizadas a menor frecuencia [$\nu_{\text{teórico}} = 610 - 630 \text{ cm}^{-1}$] son originadas por la vibración de los enlaces T—O de unidades estructurales constituidas por anillos de 6 eslabones.

Tanto la zeolita A como la faujasita (zeolitas detectadas previamente en los cementos alcalinos estudiados) presentan en su estructura anillos de 4 y 6 eslabones, por lo que las señales anteriormente enumeradas, podrían asociarse, con bastante seguridad, a dichas especies cristalinas. No obstante, la banda asociada con la vibración de los enlaces T—O en los anillos de seis eslabones aparece localizada a una frecuencia superior a la que comúnmente aparecen las bandas de vibración características de este tipo de estructuras, si bien, la frecuencia experimental hallada en este caso particular, concuerda bien con la frecuencia teórica de este tipo de vibración para el caso específico de la faujasita, zeolita que se caracteriza por presentar una banda de absorción considerablemente ancha en torno a 676 cm^{-1} [25, 120].

4B.3.2.2 Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250°C

Los espectros de absorción infrarroja generados por los cementos alcalinos elaborados a partir de aluminosilicatos de origen natural tratados térmicamente a una temperatura de 1250°C quedan recogidos en la Figura 4B.3.4. En este caso, dada la ausencia de especies zeolíticas en estos cementos, solo se presentan los espectros FTIR correspondientes a los cementos alcalinos estudiados y a modo de referencia, los espectros FTIR de los materiales de partida.

En todos los espectros registrados, aparece una banda de absorción, de considerable anchura y centrada en el intervalo de frecuencias comprendido entre $[1250 - 950] \text{ cm}^{-1}$ en la que, con mayor o menor claridad, se puede apreciar la contribución a dicha banda de la vibración de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T = Si, Al) del gel N-A-S-H que

precipita en cada una de las matrices cementantes generadas ($\nu \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). En la Tabla 4B.3.2 queda recogida la frecuencia aproximada a la que aparece dicha banda.

A la vista de las frecuencias a las que aparece la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O de los cementos investigados, el primer punto a destacar es que la frecuencia a la que aparece dicha banda es sensiblemente superior que la frecuencia a la que aparece esa misma banda para el caso de los cementos alcalinos elaborados a partir de las arcillas tratadas térmicamente a una temperatura de 750°C (ver Tabla 4B.3.1).

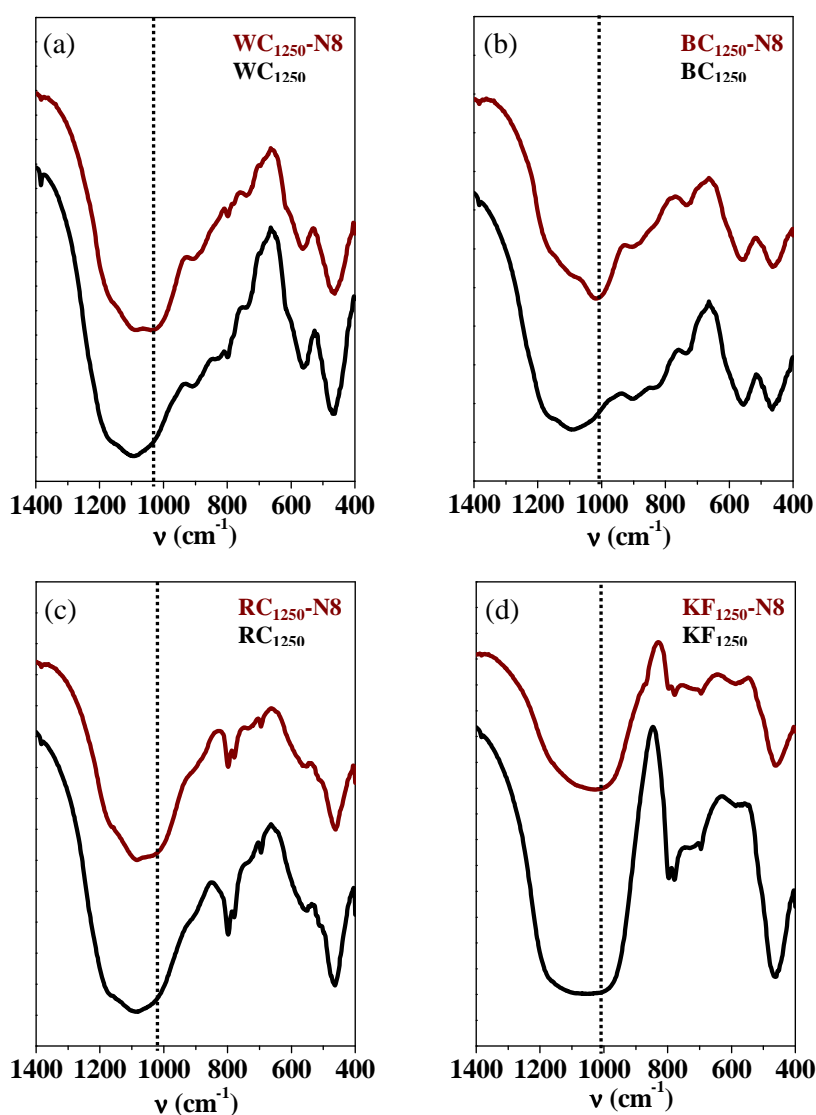


Fig. 4B.3.4 Espectros de absorción infrarroja generados por los cementos alcalinos (espectros rojos) obtenidos a partir de (a) la arcilla WC_{1250} , (b) la arcilla BC_{1250} y (c) la arcilla RC_{1250} (espectros negros). ν = frecuencia expresada en cm^{-1} .

Tabla 4B.3.2 Frecuencia correspondiente a la banda de tensión asimétrica T—O (T = Si, Al) de cada uno de los cementos alcalinos estudiados.

	WC ₁₂₅₀ -N8	BC ₁₂₅₀ -N8	RC ₁₂₅₀ -N8	KF ₁₂₅₀ -N8
ν T—O (cm ⁻¹)	1033.2	1018.5	1033.2	1010.7

La frecuencia específica a la que aparece la banda de tensión asimétrica T—O (T = Si, Al) está directamente relacionada con el ratio Si/Al del material que la genera, de manera que dicha frecuencia será tanto mayor, cuanto mayor sea el ratio Si/Al del material en cuestión (mayor proporción de enlaces Si—O) [33, 115, 121]. En base a esta observación, resulta coherente pensar que el gel N-A-S-H obtenido a partir de los materiales tratados a una temperatura de 1250 ° C es más rico en silicio que el gel N-A-S-H obtenido a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 750 ° C.

Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos tras cuantificar el ratio SiO₂/Al₂O₃ del gel N-A-S-H producido en cada uno de los sistemas cementantes estudiados (ver Tablas 4B.2.1 y 4B.2.3). Cabe destacar también que, según los resultados obtenidos por medio de ataque químico selectivo con HCl 1:20, el gel N-A-S-H formado en los cementos obtenidos a partir de los materiales WC₁₂₅₀ y RC₁₂₅₀ exhibe un ratio SiO₂/Al₂O₃ superior a aquel formado a partir de los materiales BC₁₂₅₀ y KF₁₂₅₀ (ver Tablas 4B.2.1 y 4B.2.3), lo cual es coherente con las menores frecuencias de vibración de la banda T—O registradas en los cementos BC₁₂₅₀-N8 y KF₁₂₅₀-N8 (ver Tabla 4B.3.2).

4B.3.3 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL: MAS NMR

Los cementos producidos mediante la activación alcalina de todos y cada uno de los aluminosilicatos investigados fueron finalmente analizados mediante la técnica MAS NMR con el objetivo de profundizar en el conocimiento de las particularidades del gel N-A-S-H producido en cada caso. Mediante esta técnica se estudiaron los núcleos ²⁹Si y ²⁷Al, lo cual, proporciona información precisa en torno a la distribución y el entorno de los átomos de silicio y aluminio presentes en dicho gel.

Los resultados obtenidos tras la caracterización nanoestructural de los cementos investigados se presentan en los sucesivos epígrafes. A modo de referencia, en todas las

Figuras se incluyen los espectros correspondientes a los materiales de partida previamente discutidos en la parte A de este Capítulo.

4B.3.3.1 ^{27}Al MAS NMR.

4B.3.3.1. a) Conglomerante: Arcillas comunes tratadas a 750 ° C.

En la Figura 4B.3.5 se presentan los espectros ^{27}Al MAS NMR de los cementos alcalinos elaborados a partir de las arcillas deshidroxiladas a 750 ° C durante 5 horas. En la Tabla 4B.3.3 quedan recogidos los desplazamientos químicos (ppm) a los que aparecen las señales de resonancia del núcleo ^{27}Al de estos materiales. A modo comparativo, en dicha Tabla se incluyen, igualmente, los desplazamientos químicos de las señales de resonancia del núcleo ^{27}Al de los materiales de partida.

Tal y como se explicó durante la caracterización nanoestructural de los aluminosilicatos tratados a una temperatura de 750 ° C, el aluminio presente en estos materiales exhibe tres estados de coordinación: Al (VI), Al (V) y Al (IV). Esto queda reflejado en el espectro ^{27}Al MAS NMR con la presencia de tres señales de resonancia localizadas en torno a [2 – 3] ppm, [25 — 30] ppm y [57 — 61] ppm respectivamente [35-37].

Si ahora se analizan los espectros ^{27}Al MAS NMR de los cementos obtenidos a partir de estos materiales queda patente que, en este caso, el aluminio está esencialmente coordinado en forma tetraédrica con independencia de la arcilla empleada como conglomerante de partida. En estos espectros ya no se detecta la señal asociada con el Al (V) presente en los materiales de partida, lo que implica que el aluminio así coordinado se disuelve en medio básico y pasa a formar parte de los productos de reacción tal y como se ha constatado con anterioridad en publicaciones al respecto [112, 122, 123].

Por otro lado, la señal correspondiente al aluminio tetraédrico presente en los cementos estudiados es considerablemente más aguda que aquella detectada en los materiales de partida y para el caso del cemento producido a partir de la arcilla WC₇₅₀, dicha señal

aparece ligeramente desplazada hacia desplazamientos químicos más positivos con respecto a la arcilla deshidroxilada.

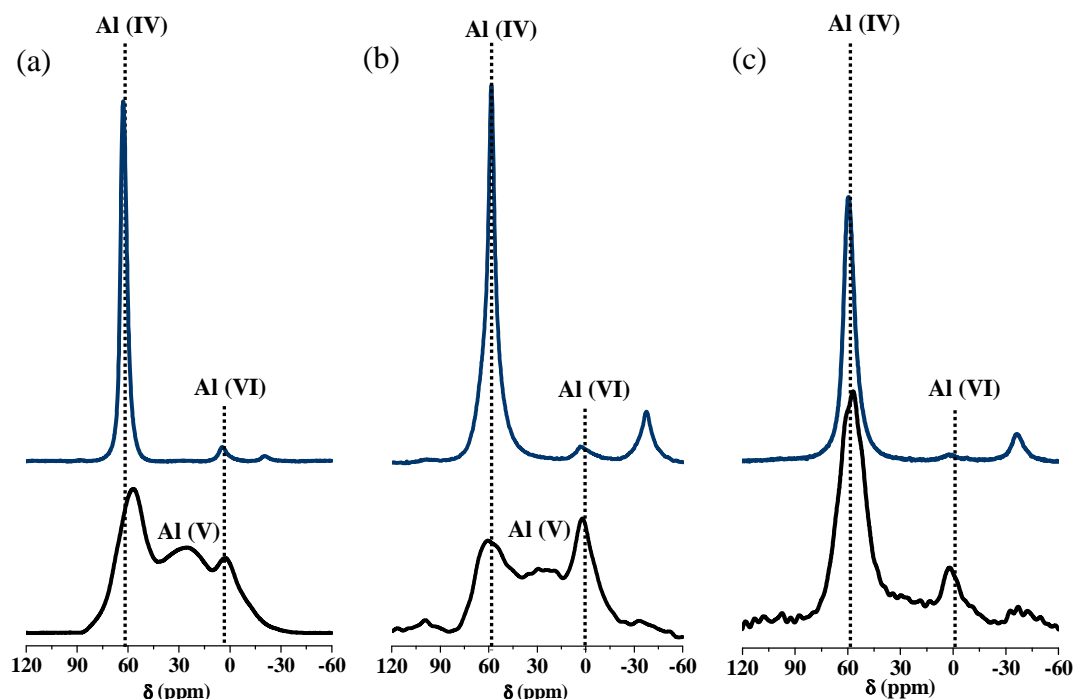


Fig. 4B.3.5 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los cementos elaborados (espectros azules) mediante activación alcalina de las arcillas (a) WC_{750} , (b) BC_{750} y (c) RC_{750} (espectros negros).

Tabla 4B.3.3 Desplazamientos químicos ^{27}Al MAS NMR registrados para los cementos alcalinos elaborados a partir de las arcillas WC_{750} , BC_{750} y RC_{750} (tomando como referencia la señal del $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$).

	Desplazamiento químico δ (ppm)		
	Al (VI)	Al (V)	Al (IV)
WC_{750}	3.1	25.2	56.9
$\text{WC}_{750}\text{-N8}$	4.5	--	62.8
BC_{750}	2.3	25.9	61.0
$\text{BC}_{750}\text{-N8}$	3.1	--	58.6
RC_{750}	2.0	27.5	57.0
$\text{RC}_{750}\text{-N8}$	1.8	--	59.7

La disminución en la anchura de la señal y el ligero desplazamiento de la misma hacia desplazamientos químicos más positivos, evidencian la formación de un gel silicoaluminoso alcalino en el que el aluminio está tetraédricamente coordinado [112, 122-124]. Además, la posición específica a la que aparecen las señales de resonancia del núcleo ^{27}Al de los cementos investigados, revela que el aluminio presente en estos materiales está rodeado por cuatro silicios tetraédricos, $(\text{Al}(\text{OSi})_4)^-$, de manera que la carga negativa

resultante de la coordinación tetraédrica del aluminio queda compensada por los cationes Na^+ [37, 125].

La mayor agudeza de la señal registrada para el cemento $\text{WC}_{750}\text{-N8}$ con respecto a las señales registradas en el caso de los cementos $\text{BC}_{750}\text{-N8}$ y $\text{RC}_{750}\text{-N8}$ sugiere que la contribución de la componente tetraédrica del material de partida que no ha reaccionado en este caso es menor. Esto es coherente con los resultados obtenidos tras determinar el grado de reacción de los cementos estudiados (ver Tabla 4B.2.1). De manera análoga, la mayor anchura de las señales registradas para el caso de los cementos $\text{BC}_{750}\text{-N8}$ y $\text{RC}_{750}\text{-N8}$ podría sugerir una mayor contribución al espectro de los materiales de partida que no han reaccionado, o lo que es lo mismo, un menor grado de reacción que, nuevamente, es coherente con los resultados obtenidos en el Apartado 4B.2.2 de este Capítulo (ver Tabla 4B.2.1).

Por último señalar que los espectros ^{27}Al MAS NMR de todos los cementos investigados exhiben una señal de resonancia, de muy baja intensidad, localizada en torno a [1 - 5] ppm. Esta señal se asocia con el aluminio Al (VI) presente en las matrices cementantes estudiadas. La baja intensidad de esta señal es debida al efecto de dilución que experimenta la misma como consecuencia de la elevada intensidad de la señal correspondiente al Al (IV) y no a la disolución del aluminio así coordinado. Esta interpretación es coherente con los estudios que demuestran que el aluminio en coordinación octaédrica no es susceptible, al menos de manera significativa, de disolverse en medio básico [66, 126-128] y con los resultados presentados en la parte A de este Capítulo (ver Apartado 4A.3.1) que confirmaron que fases cristalinas tales como la illita o la moscovita (fases que contienen Al (VI)) permanecen prácticamente inalteradas durante el proceso de activación alcalina.

4B.3.3.1. b) Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250 °C

En la Figura 4B.3.6 se representan los espectros ^{27}Al MAS NMR de los cementos alcalinos $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$ y los espectros correspondientes a los aluminosilicatos de partida. En la Tabla 4B.3.4 quedan recogidos los desplazamientos químicos a los que aparece cada una de las señales de resonancia registradas.

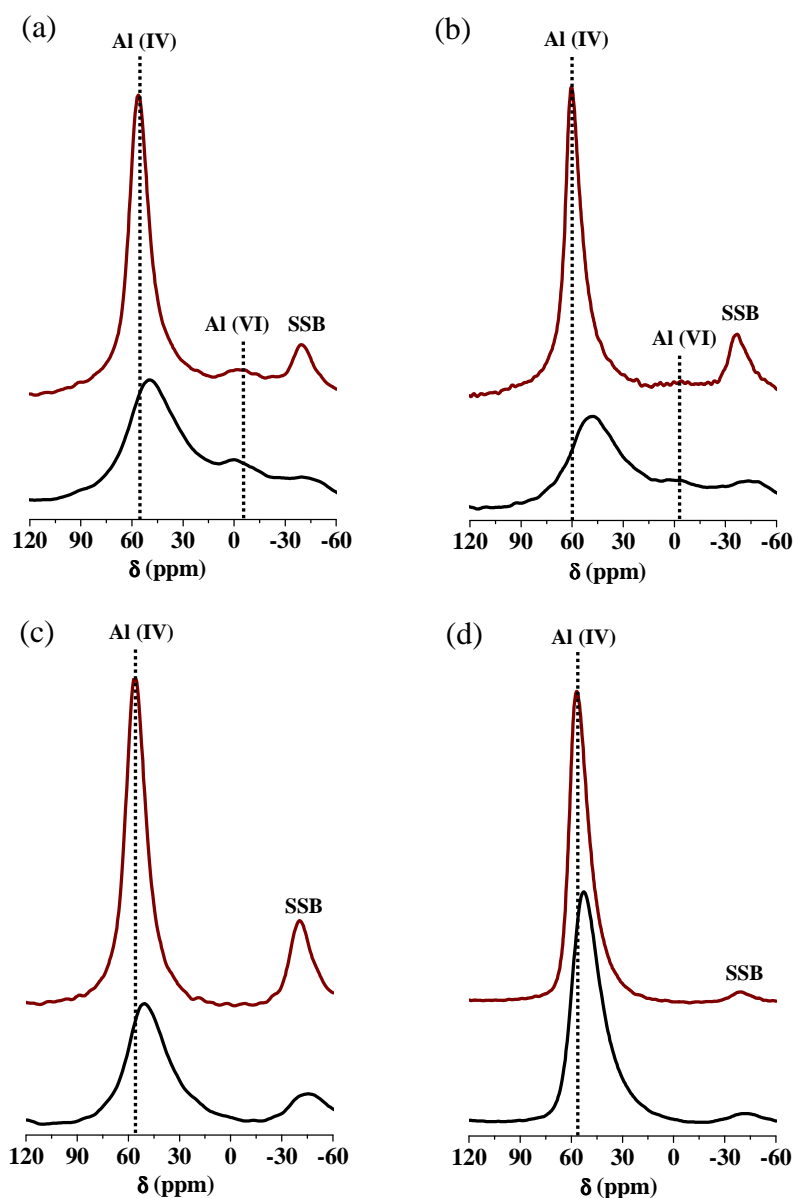


Fig. 4B.3.6 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los cementos (a) $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$, (b) $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$, (c) $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y (d) $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$ (espectros rojos). Los espectros representados en color negro se corresponden con los materiales de partida.

Al comparar los espectros generados por los materiales de partida con aquellos generados por los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos, se vuelve a observar un estrechamiento de la señal asociada con el aluminio tetraédrico y un desplazamiento significativo de dicha señal hacia desplazamientos químicos más positivos lo que evidencia que, durante el proceso de activación alcalina, el aluminio presente en los materiales de

partida ha experimentado modificaciones estructurales si bien, el estado de coordinación del mismo en los productos de reacción no varía como consecuencia de dicho proceso.

Tal y como se comentó con anterioridad, tanto el estrechamiento de la señal observada como el desplazamiento de dicha señal hacia desplazamientos químicos más positivos, se asocian con la formación de gel N-A-S-H. Lógicamente, la señal de resonancia correspondiente al aluminio tetraédrico presente en los cementos investigados también recoge la contribución de los materiales de partida que no han reaccionado.

Tabla 4B.3.4 Desplazamientos químicos ^{27}Al MAS NMR registrados para los cementos alcalinos $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$ y los materiales de partida

	Desplazamiento químico δ (ppm)		
	Al (IV)	Al (V)	Al (VI)
WC₁₂₅₀	49.3	--	-1.1
WC₁₂₅₀-N8	56.3	--	-3-3
BC₁₂₅₀	47.8	--	1.1
BC₁₂₅₀-N8	60.4	--	~ 0.0
RC₁₂₅₀	50.4	--	--
RC₁₂₅₀-N8	56.3	--	--
KF₁₂₅₀	52.5	--	--
KF₁₂₅₀-N8	56.9	--	--

En los espectros generados por cementos $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ se detecta la presencia de una pequeña señal localizada en torno a 0.0 ppm (ver Tabla 4B. 3.4). Esta señal evidencia la presencia de aluminio octaédricamente coordinado. El aluminio con dicho estado de coordinación ha de tener su origen en la mullita [50], fase cristalina detectada previamente en estos materiales mediante XRD (ver Fig. 4B.3.2). Esta señal es apenas diferenciable en el cemento $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ y no se aprecia en los cementos $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$. En este último caso, la única fase cristalina detectada mediante XRD es el cuarzo, por lo que no cabe esperar la presencia de Al (VI). En el cemento $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ no se puede diferenciar señal alguna correspondiente al Al (VI) lo que muy posiblemente se debe a que la intensidad de dicha señal es muy baja en comparación con la señal correspondiente al Al (IV).

4B.3.3.1. c) Conglomerante: FA

Al igual que sucede para el caso de los cementos elaborados a partir de los aluminosilicatos de origen natural tratados a distintas temperaturas, el espectro ^{27}Al MAS NMR del cemento alcalino FA-N8 (ver Fig. 4B.3.7, espectro superior) revela que el aluminio presente en los productos de reacción está tetraédricamente coordinado dada la presencia de una señal principal localizada en torno a 59.7 ppm [35-37].

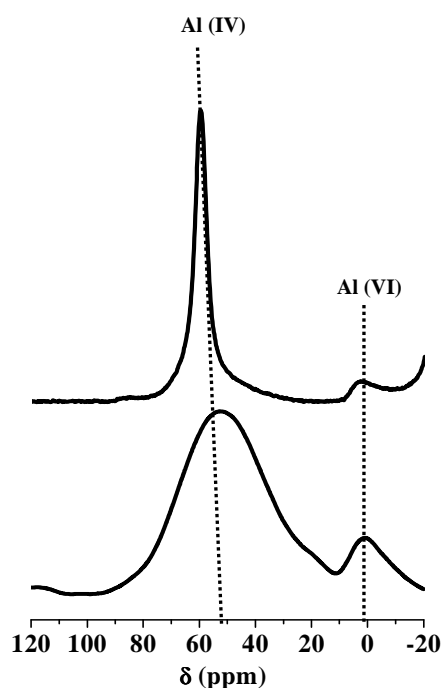


Fig. 4B.3.7 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a la ceniza volante, FA (espectro inferior) y al cemento alcalino FA-N8 (espectro superior).

Más concretamente, el desplazamiento químico específico al que aparece localizada dicha señal revela que los núcleos de Al (IV) presentes en los productos de reacción están enlazados a cuatro tetraedros de sílice por compartición de oxígeno [37, 125]. De igual manera, dicha señal es significativamente más estrecha y se encuentra desplazada hacia valores ligeramente más positivos con respecto a la señal correspondiente al aluminio tetraédrico presente en la ceniza volante (ver Fig. 4B.3.7, espectro inferior) lo que nuevamente indica que una fracción importante del aluminio de partida se ha disuelto en medio básico para dar lugar al gel N-A-S-H [112, 122-124].

Al igual que para el caso de la ceniza volante (ver Capítulo 4, parte A, Apartado 4A.2.4), la señal residual localizada en torno a 0 ppm se asocia con el aluminio octaédrico de la mullita presente en la ceniza de partida [35-37].

4B.3.3.2 ^{29}Si MAS NMR

4B.3.3.2.a) *Conglomerante: Arcillas tratadas a 750 ° C.*

En la Figura 4B.3.8 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por cada uno de los cementos alcalinos WC₇₅₀-N8, BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8. Junto a cada uno de los espectros correspondientes a los cementos investigados se presenta el espectro correspondiente a los materiales de partida.

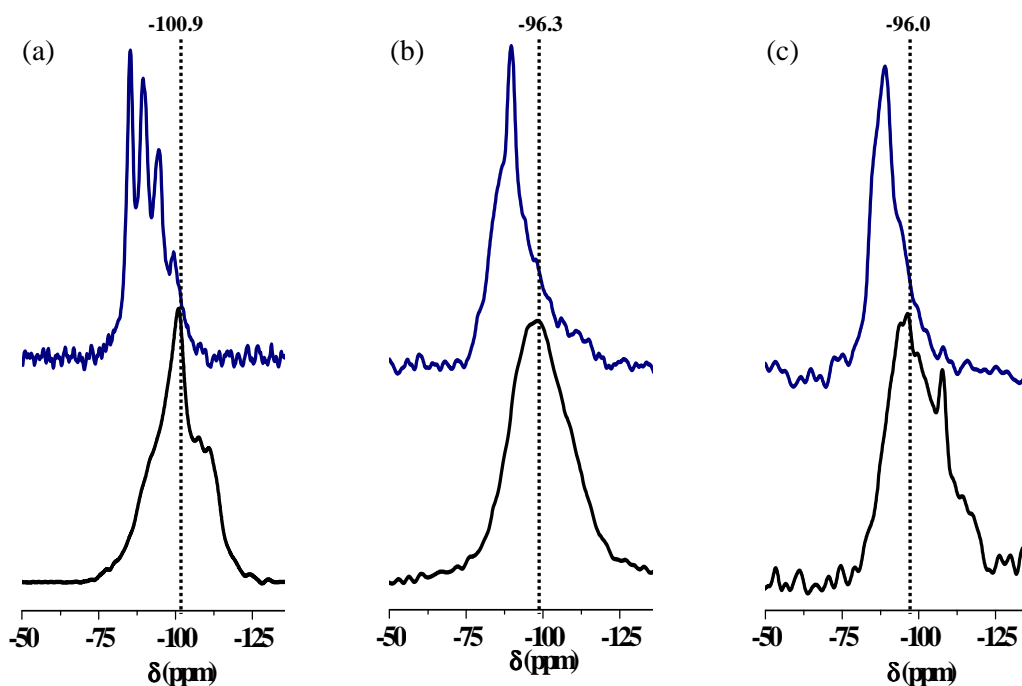


Fig. 4B.3.8 Espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a los cementos alcalinos (a) WC₇₅₀-N8, (b) BC₇₅₀-N8 y (c) RC₇₅₀-N8 (espectros azules). Los espectros negros corresponden a los materiales de partida.

Comparando los espectros correspondientes a los cementos estudiados con aquellos generados por los materiales de partida, se observan cambios significativos en el perfil de los mismos. Estos cambios son especialmente marcados en el caso del cemento WC₇₅₀-N8

(Fig. 4B.3.8 a), lo cual, es coherente con el mayor grado de reacción de este material (ver Tabla 4B.2.1). Por este motivo, en el espectro ^{29}Si MAS NMR del cemento WC₇₅₀-N8, apenas se percibe semejanza alguna con el espectro ^{29}Si MAS NMR de la arcilla deshidroxilada de partida.

Con independencia de la arcilla empleada, en todos los espectros se observa un claro desapantallamiento de la señal registrada tras el proceso de activación alcalina. Además, para el caso del cemento WC₇₅₀-N8, se pueden distinguir una serie de señales bien diferenciadas que se asocian con los distintos entornos químicos que presenta el silicio en el gel N-A-S-H. En el caso de los cementos BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8 (Fig. 4B.3.8 b y c, respectivamente), las señales asociadas con los distintos entornos químicos del silicio no son tan evidentes. En ambos casos, el grado de reacción es relativamente bajo, lo que implica tanto una menor cantidad de gel N-A-S-H en la matriz cementante como una mayor contribución al espectro de los materiales de partida que no han reaccionado.

Con el fin de estudiar en mayor profundidad los espectros registrados, se procedió a realizar la deconvolución de los mismos. La deconvolución de los espectros se llevó a cabo con curvas gaussianas de anchura constante, en la medida de lo posible, para las señales asociadas con una misma fase. En este caso en particular, se adopta este criterio de deconvolución en base a los estudios realizados por Engelhardt y Michel y Lippmaa et al. [36, 129] en los que se observó que las señales de resonancia asociadas con los distintos entornos químicos del núcleo de silicio en las zeolitas presentan una anchura muy similar. Dado que el gel N-A-S-H es considerado como un precursor zeolítico y presenta, por lo tanto, similitudes estructurales con estas fases zeolíticas, se considera este criterio como el más acertado. Lógicamente, la deconvolución de dichos espectros acarrea un cierto error puesto que las señales detectadas presentan una cierta contribución del material de partida que no ha reaccionado. La interferencia del material de partida será tanto mayor, cuanto menor sea el grado de reacción del cemento estudiado, no obstante, esta interferencia no ha de impedir realizar un estudio comparativo. Los resultados obtenidos tras la deconvolución de cada uno de los espectros se presentan en la Figura 4B.3.9 y en la Tabla 4B.3.5, se recogen los desplazamientos químicos y el área correspondiente a cada una de las señales que componen los espectros analizados.

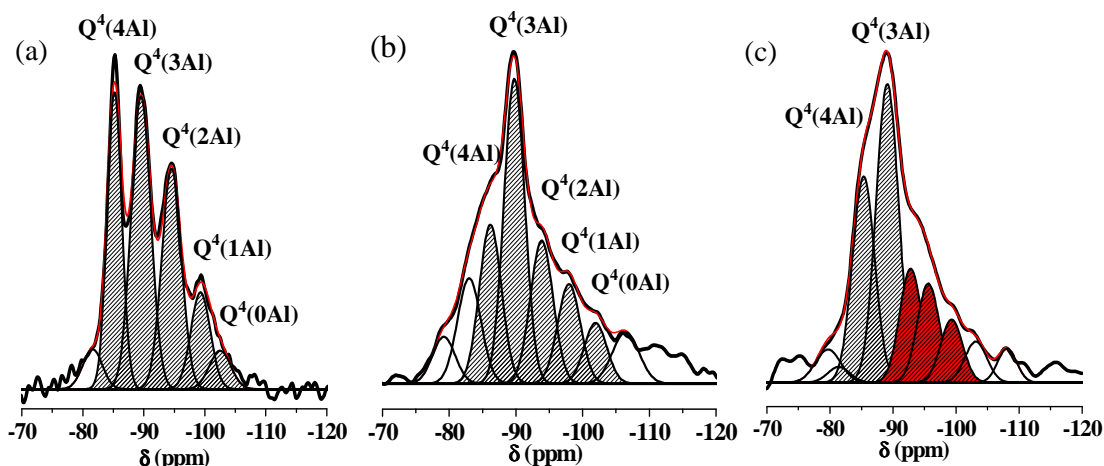


Fig. 4B.3.9 Deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a los cementos alcalinos (a) $\text{WC}_{750}\text{-N8}$, (b) $\text{BC}_{750}\text{-N8}$ y (c) $\text{RC}_{750}\text{-N8}$ (espectros negros).

Tabla 4B.3.5 Desplazamientos químicos ^{29}Si MAS NMR (ppm) registrados para los cementos alcalinos elaborados a partir de las arcillas WC_{750} , BC_{750} y RC_{750} .

		$-\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
WC₇₅₀-N8	$-\delta$	--	81.6	85.2	89.6	94.6	99.3	102.5	--	--
	(%) Área	--	4.4	24.3	32.0	24.1	10.6	4.6	--	--
BC₇₅₀-N8	δ	78.9	82.9	86.1	89.8	93.9	97.9	102.1	106.6	--
	(%) Área	4.9	11.4	15.8	30.1	14.7	10.7	7.0	5.4	--
RC₇₅₀-N8	$-\delta$	79.7	81.4	85.3	89.1	92.8	95.6	99.3	103.1	108.1
	(%) Área	4.2	1.7	22.7	33.3	12.5	10.9	6.9	4.5	3.2

Los múltiples estudios realizados mediante ^{29}Si MAS NMR al respecto, han demostrado que el gel N-A-S-H es un gel silicoaluminoso alcalino hidratado en el que los átomos de silicio y aluminio se encuentran tetraédricamente coordinados y enlazados entre sí por compartición de oxígeno dando lugar a una estructura tridimensional. Los tetraedros de sílice pueden presentar distintos entornos químicos en función del número de tetraedros de aluminio que presente en su segunda esfera de coordinación; 4, 3, 2, 1 ó 0 tetraedros de aluminio [49, 122, 123, 130]. Estos entornos químicos, denotados comúnmente como $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(0\text{Al})$, pueden ser diferenciados al estudiar el núcleo ^{29}Si mediante la técnica MAS NMR, puesto que dicho núcleo estará más o menos apantallado en función del mayor o menor número de aluminios presentes en la segunda esfera de coordinación. Más concretamente, la sustitución de un tetraedro de silicio por uno de aluminio en la segunda esfera de coordinación del silicio, se traduce en un

desapantallamiento de la señal de 4 - 5 ppm, lo que posibilita la diferenciación de cada uno de estos entornos [36].

En la Figura 4B.3.9 se observa que los espectros correspondientes a los cementos alcalinos WC₇₅₀-N8 y BC₇₅₀-N8 exhiben un conjunto de señales localizadas en torno a; -85/-86 ppm, -89/-90 ppm, -93/-94 ppm, -98/-99 ppm y -102/-103 ppm (ver Tabla 4B.3.5, señales 3, 4, 5, 6 y 7). Tanto la posición de estas señales, como la separación de 4 – 5 ppm entre las mismas, son características de núcleos de silicio completamente polimerizados y rodeados por 4, 3, 2, 1 y 0 tetraedros de aluminio respectivamente.

En el espectro ²⁹Si MAS NMR del cemento RC₇₅₀-N8 (Fig. 4B.3.9 c), se pueden diferenciar dos señales localizadas en torno a -85.3 y -89.1 ppm que podrían asignarse a unidades estructurales del tipo Q⁴ (4Al) y Q⁴ (3Al). Las sucesivas señales, situadas a desplazamientos químicos más negativos (señales rojas), son más difíciles de asignar con precisión puesto que no están separadas entre sí por 4 – 5 ppm como en los casos anteriores. En este caso, dado el bajo grado de reacción de este cemento (ver Tabla 4B.2.1), la contribución del material de partida que no ha reaccionado al espectro ha de ser mayor que en los casos anteriormente discutidos, por lo que, muy probablemente, las señales que cabría asignar al gel N-A-S-H en el intervalo espectral comprendido entre -90 y -100 ppm se encuentran solapadas con el material inicial que no ha reaccionado imposibilitando su diferenciación.

Analizando el perfil de los espectros obtenidos y los resultados obtenidos tras la deconvolución de los mismos (ver Fig. 4B.3.9 y Tabla 4B.3.5), se observa que en los tres cementos estudiados predominan las unidades estructurales ricas en aluminio (Q⁴ (4Al) y Q⁴ (3Al)) con respecto a las ricas en silicio (Q⁴ (2Al), Q⁴ (1Al) y Q⁴ (0Al)).

En todos los casos se detectan una o dos señales localizadas en torno a -78/-82 ppm que, pueden tener su origen en núcleos de silicio menos polimerizados provenientes de la hidrólisis básica del conglomerante de partida o del material de partida que no ha reaccionado tras dicho proceso [35, 36].

En los espectros generados por los cementos BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8, también se detecta una señal localizada en torno a -106/-108 ppm que puede asociarse con el cuarzo presente en estos materiales [35, 36]. Esta señal no se diferencia en el espectro correspondiente al cemento WC₇₅₀-N8 pese a que se ha constatado la presencia de cuarzo en este material por medio de diversas técnicas (XRD, FTIR). Esto puede ser debido a la alta intensidad del resto de las señales que componen el espectro, lo cual, dificulta la diferenciación de la señal del cuarzo presente en este material.

Partiendo de los resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros se consideró oportuno calcular el ratio SiO₂/Al₂O₃ del gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante WC₇₅₀-N8 con el fin de contrastar los resultados obtenidos mediante esta técnica con los resultados obtenidos mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 (ver Tabla 4B.2.1). Este procedimiento no se llevó a cabo para el caso de los cementos BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8 ya que, como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos sugieren que la contribución del material de partida que no ha reaccionado es demasiado alta.

Para calcular el ratio Si/Al del gel N-A-S-H, se aplicó la ecuación de Engelhardt [36] (ver Ecuación 4B.3.1) donde $\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}$ es el sumatorio de las intensidades de las señales correspondientes a los tetraedros de silicio rodeados por 4, 3, 2, 1 y 0 Al y “n”, el número de aluminios presentes en la segunda esfera de coordinación. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla 4B.3.6. A modo comparativo, en dicha Tabla se incluye el ratios SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción (mayoritariamente gel N-A-S-H) del cemento WC₇₅₀-N8 calculado mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 en volumen y el ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo de la arcilla WC₇₅₀ determinado mediante ataque químico selectivo con HF al 1 % en volumen. Para poder comparar los resultados obtenidos, el ratio molar Si/Al obtenido mediante NMR se expresa igualmente en % en peso de óxido.

Ecuación 4B.3.1

$$Si/Al_{NMR} = \sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)} / \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}$$

Tabla 4B.3.6 Ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H del cemento alcalino $\text{WC}_{750}\text{-N8}$ calculado mediante MAS NMR y ataque químico selectivo con HCl 1:20.

Cemento Alcalino	Productos de reacción			Conglomerante de partida
	Si/Al _{NMR}	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ _{NMR}	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ _{HCl}	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ _{HF}
$\text{WC}_{750}\text{-N8}$	1.5	1.76	1.6	1.6

Tal y como se puede apreciar a la vista de los resultados recogidos en la Tabla 4B.3.6, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspondiente al cemento $\text{WC}_{750}\text{-N8}$ calculado a partir de la deconvolución de su correspondiente espectro y aplicando la ecuación de Engelhardt, es coherente con el ratio estimado mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 y se corresponden bien, con el desarrollo mecánico resistente de este material. El cálculo del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H mediante la técnica espectroscópica de ^{29}Si MAS NMR se ha llevado a cabo en múltiples trabajos con buenos resultados [70, 96, 131] y la correspondencia hallada entre los resultados recogidos en la Tabla 4B.3.6 pone de manifiesto la viabilidad de la metodología planteada en esta investigación para calcular el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H mediante ataque químico selectivo.

4B.3.3.2.b) Conglomerante: Aluminosilicatos tratados a 1250 ° C

En la Figura 4B.3.10 quedan recogidos los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos alcalinos $\text{WC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$, $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{KF}_{1250}\text{-N8}$. Al igual que en el apartado anterior, junto con los espectros de los cementos alcalinos investigados se presentan los espectros correspondientes a los materiales de partida.

Comparando los espectros generados por los cementos alcalinos investigados con aquellos registrados para cada uno de los materiales de partida, queda patente que el máximo de la señal de resonancia registrada en los espectros de los cementos alcalinos se desplaza hacia desplazamientos químicos menos negativos con respecto a los espectros correspondientes a los materiales de partida.

Nuevamente, este desplazamiento se puede asociar con una restructuración de los átomos de silicio y aluminio provenientes de los materiales de partida para dar lugar a una nueva fase, el gel N-A-S-H [37, 49, 122, 130]. No obstante, la diferenciación de los distintos

entornos químicos característicos que presenta el silicio presente en el gel N-A-S-H no es evidente y para el caso de los cementos WC₁₂₅₀-N8 y KF₁₂₅₀-N8, apenas se puede diferenciar señal alguna. A este respecto hay que tener presente que el grado de reacción de estos materiales es considerablemente bajo (ver Tabla 4B.2.3), por lo que la contribución de los materiales anhidros al espectro ha de ser muy significativa.

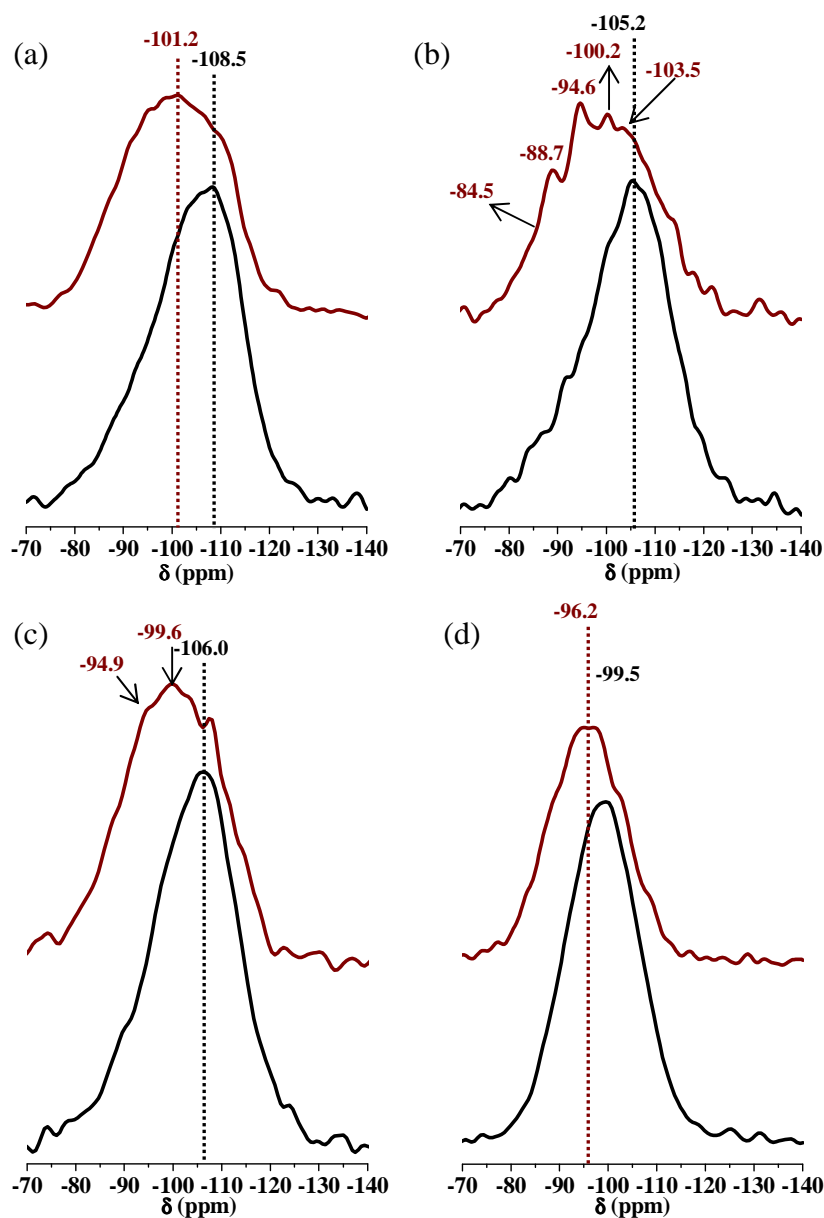


Fig. 4B.3.10 Espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a los cementos alcalinos (a) WC₁₂₅₀-N8, (b) BC₁₂₅₀-N8, (c) RC₇₅₀-N8 y (d) KF₁₂₅₀-N8 (espectros azules). Los espectros negros corresponden a los materiales de partida.

Dada la dificultad hallada para diferenciar las señales correspondientes a los distintos entornos químicos del silicio en los productos de reacción y a la contribución importante de material de partida sin reaccionar, en este caso no se llevo a cabo la deconvolución de los espectros registrados ni la cuantificación del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H producido mediante esta técnica.

Pese a que los distintos entornos químicos del silicio presente en el gel N-A-S-H son difíciles de discernir, en el caso de los cementos $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ y $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ (ver Fig. 4B.3.10 b y c respectivamente) sí se puede apreciar, con mayor o menor claridad, la presencia de una serie de picos relativamente diferenciados. Estos picos se localizan en torno a -88.7 ppm, -94.6 ppm, -100.2 ppm y -103.5 ppm para el caso del cemento $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ y en torno a -94.9 ppm y -99.6 ppm para el caso del cemento $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$. En base al desplazamiento químico, estas señales podrían inicialmente asociarse con unidades estructurales del tipo $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(0\text{Al})$ en el cemento $\text{BC}_{1250}\text{-N8}$ y con unidades estructurales del tipo $\text{Q}^4(2\text{Al})$ y $\text{Q}^4(1\text{Al})$ en el cemento $\text{RC}_{1250}\text{-N8}$ [35, 36, 49, 96, 122, 123, 130, 131].

Cabe destacar que para el caso de los cementos obtenidos a partir de los aluminosilicatos tratados a una temperatura de 1250 ° C, el máximo de la señal de resonancia aparece centrado a valores más negativos que para el caso de los cementos obtenidos a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 750 ° C. Este hecho revela que en el gel N-A-S-H generado a partir de los aluminosilicatos tratados a una temperatura de 1250 ° C predominan las unidades estructurales ricas en silicio: $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(0\text{Al})$, frente a las ricas en aluminio: $\text{Q}^4(4\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$ tal y como es de esperar en base al bajo contenido de aluminio reactivo presente en estos sistemas. Dicho con otras palabras, *el gel N-A-S-H generado a partir de los materiales tratados a 1250 ° C presenta un mayor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que el gel N-A-S-H generado a partir de las arcillas tratadas a una temperatura de 750 ° C.* Esta observación es coherente con los resultados obtenidos mediante FTIR y ataque químico selectivo con HCl 1:20 en volumen.

4B.3.3.2.c) Conglomerante: FA

Por último, en la Figura 4B.3.11 se presenta el espectro ^{29}Si MAS NMR del cemento FA-N8. En dicha Figura se incluye, a modo de referencia, el espectro ^{29}Si MAS NMR de la ceniza volante de partida (FA). En la Tabla 4B.3.7 se muestran los resultados obtenidos tras realizar la deconvolución de dicho espectro, la cual, se llevó a cabo siguiendo el mismo criterio que el empleado en el Apartado 4B.3.3.2.1.

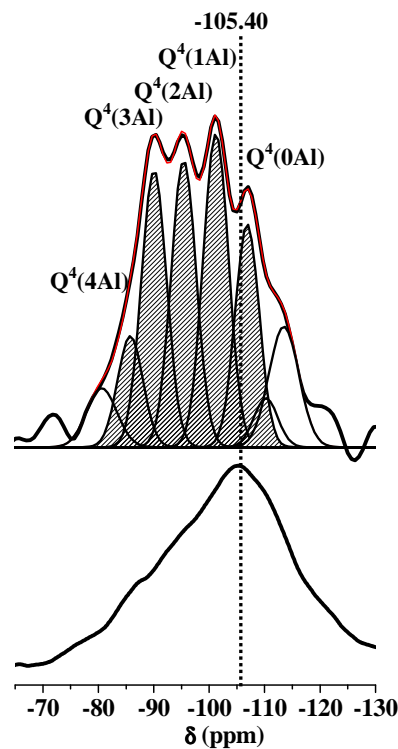


Fig. 4B.3.11 (a) Espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a la ceniza volante, FA (espectro inferior) y al cemento FA-N8 (espectro superior).

Tabla 4B.3.7 Resultados obtenidos tras la deconvolución del espectro ^{29}Si MAS NMR correspondiente al cemento alcalino FA-N8.

		$-\delta^{29}\text{Si} \text{ (ppm)}$							
		1	2	3	4	5	6	7	8
FA-N8	$-\delta \text{ (ppm)}$	79.5	84.2	88.2	93.1	98.5	103.7	106.8	109.8
	% Area	4.8	7.6	18.9	19.6	21.5	14.5	3.2	9.8

Al igual que en los casos anteriores, el espectro ^{29}Si MAS NMR del cemento FA-N8 (Fig. 4B.3.11, espectro superior) también muestra cambios significativos con respecto a la

ceniza volante de partida (Fig. 4B.3.11, espectro inferior) como consecuencia de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de activación alcalina. En este caso, se pueden diferenciar una serie de picos principales localizados aproximadamente en torno a -84.2 ppm, -88.2 ppm, -93.1 ppm, -98.5 ppm y -103.7 ppm (ver Tabla 4B.3.7, señales 2, 3, 4, 5 y 6). Dado el desplazamiento químico al que aparecen dichas señales y la separación entre las mismos de 4 - 5 ppm, se pueden asignar con núcleos de silicio tetraédricamente coordinados y enlazados con 4, 3, 2, 1 y 0 núcleos de Al (IV) por compartición de oxígeno [35, 36, 49, 122, 123, 130].

Las señales localizadas a menores desplazamientos químicos (~ -106.8 ppm y -109.8 ppm) se podrían asignar, respectivamente, con el cuarzo y con núcleos de silicio completamente polimerizada del tipo Q^4 (0Al) [35, 36] presentes en la ceniza original. La señal localizada en torno a 79.5 ppm podría asignarse a núcleos de silicio menos polimerizados [35,36] provenientes de la hidrólisis básica de la fase vítrea de la ceniza volante y/o a parte del material de partida que no ha reaccionado.

En este caso, puesto que el grado de reacción del cemento FA-N8 es ligeramente superior al de los cementos investigados en el Apartado 4B.3.3.2.1: BC₇₅₀-N8 y RC₇₅₀-N8, se consideró oportuno calcular el ratio Si/Al de los productos de reacción mediante la Ecuación de Engelhardt (ver Ecuación 4B.3.1) con el fin de comparar el valor de dicho ratio obtenido mediante NMR con el obtenido mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 en el Apartado 4B.2.3.

Tabla 4B.3.8 Ratios SiO_2/Al_2O_3 del gel N-A-S-H presente en el cemento FA-N8 calculado mediante MAS NMR y ataque químico selectivo con HCl 1:20.

Cemento Alcalino	Productos de reacción			Conglomerante de partida
	Si/Al _{NMR}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ NMR	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ HCl	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ HF
FA-N8	2.2	2.6	2.3	2.1

Al igual que sucedía en el Apartado 4B.3.3.2.1, el ratio SiO_2/Al_2O_3 de los productos de reacción estimado mediante MAS NMR es superior al estimado mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20. En base al ratio SiO_2/Al_2O_3 reactivo de la ceniza volante, todo

parece indicar que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculado mediante MAS NMR es superior al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ real de los productos de reacción.

En este caso, los resultados obtenidos mediante MAS NMR y ataque químico selectivo se desvían más que en el caso del cemento WC₇₅₀-N8 (ver Tabla 4B.3.6) lo que muy posiblemente, está relacionado con el menor porcentaje de productos de reacción formados en el sistema cementante FA-N8 (29.7 % $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) en comparación con el sistema cementante WC₇₅₀-N8 (35.2 % $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) (ver Tablas 4B.2.1 y 4B.2.5). Un menor porcentaje de productos de reacción implica que en el sistema queda una mayor cantidad de material de partida que no ha reaccionado y la contribución de los mismos al espectro será, por lo tanto, mayor. De esta manera, cabe esperar que, cuanto menor es el grado de reacción del cemento alcalino investigado menos preciso será el cálculo del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante esta técnica. No obstante, mediante ambos procedimientos se confirma lo que cabía esperar en función del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de ambos materiales y esto es que los productos de reacción presentes en el cemento alcalino WC₇₅₀-N8 exhiben un menor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferior que el de los productos de reacción generados en el cemento alcalino FA-N8 lo que justifica, una vez más, la mayor resistencia a compresión de este último.

4.3 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen de la investigación descrita en el Capítulo 4 son las siguientes:

1. El tratamiento de las arcillas comunes a una temperatura de 750 ° C durante cinco horas ocasiona la pérdida parcial de su estructura dando lugar a la formación de una fase amorfa (mayoritariamente metacaolinita). Por otra parte, el tratamiento térmico de las arcillas comunes investigadas a una temperatura de 1250 ° C durante 1 hora da lugar a la cristalización de mullita y a la formación de una fase vítrea rica en silicio. Finalmente, el tratamiento térmico del feldespatos potásico a una temperatura de 1250 ° C durante una hora da lugar a la obtención de un material fundamentalmente vítreo en el que la única fase cristalina detectada es el cuarzo.
2. Los resultados obtenidos confirman que la cantidad de sílice y alúmina solubilizada en medio ácido es equiparable a la cantidad de sílice y alúmina solubilizada en medio básico (NaOH 8M), excepto para el caso del feldespatos potásico, por lo tanto, el ataque químico selectivo en medio ácido con una disolución de HF al 1 % en volumen permite cuantificar con precisión el contenido de fase potencialmente reactiva presente en las arcillas tratadas a 750 ° C y 1250 ° C y en el feldespatos potásico tratado a 1250 ° C. Además, dicho ataque también permite determinar el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de estos materiales mediante análisis por ICP del lixiviado resultante.
3. El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de la ceniza volante tipo F empleada como material de referencia presenta un valor de, aproximadamente, dos. Los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de las arcillas tratadas a una temperatura de 750 ° C presentan, en todos

los casos, un valor inferior a dos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos = 1.1 – 1.6) debido a las diferencias mineralógicas y estructurales entre estos materiales. En este punto cabe destacar que, cuando el tratamiento térmico de las arcillas se realiza a una temperatura de 1250 ° C, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de las arcillas toma valores muy superiores a dos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos ≈ 4). Este punto pone de manifiesto la importancia de la intensidad del tratamiento térmico para estimular la reactividad de los materiales.

4. Ninguno de los aluminosilicatos de origen natural investigado es capaz de fraguar ni endurecer en medios fuertemente alcalinos sin un tratamiento térmico previo. Sin embargo, todos los aluminosilicatos de origen natural investigados son susceptibles de ser activados alcalinamente tras un tratamiento térmico adecuado.
5. Desde el punto de vista del comportamiento mecánico-resistente, la activación alcalina de las arcillas tratadas a una temperatura de 750 ° C da lugar a cementos con unas resistencias a compresión que oscilan entre 2.5 MPa y 13 MPa, en función de la naturaleza de la arcilla de partida. La activación alcalina de las arcillas tratadas a una temperatura de 1250 ° C da lugar a cementos cuyas resistencias a compresión oscilan entre valores de 7 MPa y 13 MPa, de lo que se deduce que, en estos casos, un incremento térmico de 500 ° C, no afecta significativamente al desarrollo mecánico resistente de los cementos obtenidos mediante la activación alcalina de arcillas comunes.
6. En el caso concreto del feldespato potásico, un tratamiento térmico previo de 1250 ° C favorece el fraguado y endurecimiento del mismo tras el proceso de activación alcalina alcanzando una resistencia a compresión de 2.5 MPa. A este respecto, cabe recordar que el feldespato potásico no endurece tras el proceso de activación alcalina sin un tratamiento térmico previo.

7. La activación alcalina de arcillas y feldespatos (previamente tratados a 750 ° C o 1250 ° C) genera, en todos los casos, un conjunto de productos de reacción formados por un gel silicoaluminosos alcalino hidratado (gel N-A-S-H, amorfo ante la difracción de rayos X) y zeolitas. La intensidad del tratamiento térmico incide notablemente tanto en la cantidad como en la naturaleza de los productos de reacción formados.

8. Los resultados obtenidos tras caracterizar los cementos alcalinos mediante XRD, FTIR y MAS NMR efectivamente ponen de manifiesto que el aumento de la temperatura del tratamiento térmico al que son sometidas las arcillas conlleva una modificación importante en la naturaleza composicional de los productos de reacción. Así:
 - a) Mediante XRD se ha comprobado que la activación alcalina de arcillas comunes tratadas a una temperatura de 750 ° C da lugar a una notable cristalización de especies zeolíticas. Sin embargo, cuando las arcillas proceden de una calcinación a 1250 ° C, el grado de zeolitización de los cementos resultantes es muy bajo o nulo.

 - b) Mediante FTIR se comprueba que la banda de vibración de los enlaces T—O (T = Si, Al) de los productos de reacción generados a partir de las arcillas térmicamente activadas a una temperatura de 1250 ° C aparece centrada a mayores frecuencias que la banda de vibración T—O (T = Si, Al) de los productos de reacción generados a partir de las arcillas térmicamente activadas a una temperatura de 750 ° C. Este desplazamiento de la banda de vibración T—O hacia mayores frecuencias evidencia el aumento del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción como consecuencia del incremento en la intensidad del tratamiento térmico al que son sometidas las arcillas de partida.

c) Mediante ^{29}Si MAS NMR se comprueba que en los productos de reacción procedentes de la activación alcalina de las arcillas tratadas a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ predominan las unidades estructurales ricas en aluminio del tipo $\text{Q}^4(4\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$; mientras que en los productos de reacción procedentes de las arcillas tratadas a una temperatura de $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ predominan las unidades estructurales ricas en sílice del tipo $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(0\text{Al})$.

9. El grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados por activación alcalina de arcillas comunes puede determinarse mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 en volumen, con independencia del tratamiento térmico llevado a cabo ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, todos los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas instrumentales empleadas son, en definitiva, coherentes con los resultados obtenidos al cuantificar el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción mediante el ataque químico selectivo con una disolución de HCl 1:20.
10. Cuando el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los materiales de partida es superior a 2, la correcta cuantificación del grado de reacción y del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 requiere incluir una etapa adicional en el proceso experimental debido a la precipitación de un gel de sílice. La disolución del gel de sílice se ha resuelto lavando el residuo resultante tras el ataque químico con una disolución de Na_2CO_3 al 5 % en peso.
11. El grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados por activación alcalina del feldespato potásico tratado a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ no puede determinarse mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 puesto que dicho ataque no disuelve, de manera selectiva, los productos de reacción.

12. El valor obtenido para el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H (mediante ataque químico selectivo con una disolución de HCl 1:20 en volumen) para cada uno de los cementos alcalinos investigados es coherente con el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos de partida determinado mediante ataque químico selectivo con HF 1 %.
13. Al correlacionar el comportamiento mecánico de las arcillas tratadas y activadas alcalinamente con el porcentaje de fase reactiva presente en las mismas y/o su ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo se deduce que:
- a) No siempre un mayor porcentaje de fase potencialmente reactiva va asociado a mayores resistencias mecánicas dado que la naturaleza de los productos de reacción (y no solo la cantidad de los mismos) juega un papel determinante en el desarrollo mecánico resistente del cemento obtenido.
 - b) Se ha demostrado que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos de partida ejerce un efecto determinante en el desarrollo mecánico-resistente óptimo los cementos alcalinos. Se ha comprobado que el valor óptimo de dicho ratio está en torno a 2.

4.4 REFERENCIAS

1. H. Xu, J.S.J, Van Deventer. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *Int. J. Miner. Process* 59, 3, (2000) 247-266.
2. H. Xu, J.S.J. van Deventer. Geopolymerisation of multiple minerals, *Miner. Eng.* 15, 12 (2002) 1131-1139.
3. A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders, *Appl. Clay. Sci.* 46 (2009) 300-304.
4. V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado. Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes publications, 1st Ed (2002). ISBN: 0-8155-1487-5.
5. A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. Garcia, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, I. d. T. Cerámica, 2^a Ed (2002). ISBN: 84-923176-6-3.
6. G. Yilmaz. The effect of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific Research and Essays* 6, 9 (2011) 1928-1939.
7. G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 73-80.
8. C. He, E. Makovicky, B. Osbaeck. Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 351-368.
9. R. Fernández, F. Martirena, K.L. Scrivener. The origin of pozzolanic activity in clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113-122.
10. M. Palomba, R. Porcu. Thermal behavior of some minerals. Differential thermal analysis and determination of PA curves for different heating rates. *J. Therm. Anal.* 34 (1988) 711-722.

11. D. Prodanovic, Z.B. Zivkovic, S. Radosavljevic. Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality, Serbia. *Appl. Clay. Sci.* 12 (1997) 267-274.
12. E. Joussein, S. Petit, C.I. Fialips, P. Vieillard, D. Righi. Differences in the dehydration-rehydration behaviour of halloysites: New evidences and interpretations. *Clay Clay Min.* 54, 4 (2006) 473-484.
13. C. He, E. Makovsky, B. Osbaeck. The stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Appl. Clay Sci.* 9 (1994) 165-187.
14. J. W. Rue, W.R. Ott. Scanning electron microscopic interpretation of the thermal analysis of kaolinite. *J. Therm. Anal.* 6 (1974) 513-519.
15. Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2389-2397.
16. J.L. Holm. kaolinites-mullite transformation in different $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. Thermo-analytical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 7 (2001) 1362-1365.
17. J. Parmentier, S. Vilminot. Influence of synthesis and composition on mullite crystallization. *Cem. Mater.* 9 (1997) 1134-1137.
18. W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 465-471.
19. N.H. Brett, K.J.D. Mackenzie, J.H. Sharp. The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides. *Q. Rev. Chem. Soc.* 24, 2 (1970) 185-207.
20. J.P. Eberhart. Etude des transformations du mica muscovite par chauffage entre 700 et 1200 ° C. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 86 (1963) 213-251.
21. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 18, (2003) 2259-2265.
22. C. He, E. Makovsky, B. Osbaeck. Thermal treatment and pozzolanic activity of calcined caolin. *Appl. Clay Sci.* 9 (1994) 165-187.
23. J.M. Fernández Navarro. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 3ª Edición (2003). ISBN: 84-00-08158-7.
24. H.W., Van der Marel, H. Beutelspacher. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. ed. E.S.P. Company. 1976: Amsterdam.
25. J.A. Gadsden. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. ed. Butterworths. 1975: London, England. ISBN: 0408706651.

26. V.C. Farmer, J.D. Rusel. The infrared spectra of layer silicates. *Spectroc. Acta* 20 (1964) 1149-1173.
27. K. Oinuma, H. Hayashi. Infrared study of mixed-layer clay minerals. *Am. Miner.* 50 (1965) 1213-1227.
28. J. Madejová. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1-10.
29. R.L. Frost, A.M. Vassallo. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clay Min.* 44, 5 (1996) 635-651.
30. H.J. Percival, J.F. Duncan. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 2 (1974) 57-61.
31. D. Voll, P. Angerer, A. Beran, H. Schneider. A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vib. Espectrosc.* 30 (2002) 237-243.
32. W. Mozgawa, M. Sitarz, and M. Rokita. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *J. of Mol. Struc.* 511, 1 (1999) 251-257.
33. W. Mozgawa, W. Jastrzebski, M. Handke. Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. *J. Mol. Struc.* 744 (2005) 663-670.
34. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa. Identification of silicoxygen rings in SiO₂ based on IR spectra. *Spectroc. Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 56, 9 (2000) 1819-1823.
35. K.J.D. Mackenzie, M.E.Smith. *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials.* Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 2002, Kidlington, Oxford: Elsevier Science. ISBN: 08043787-7.
36. G. Engelhardt, D. Michel. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites.* John Wiley and Sons, 1987. ISBN: 0 471 91597 1
37. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi. High resolution ²⁷Al NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730-1735.
38. J. Sanz, J.M. Serratos. ²⁹Si and ²⁷Al high-resolution solid state MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4790-4793.
39. R.A. Kinsey, R.J. Kirkpatrick, J. Hower, K.A. Smith, E. Oldfield. High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *Am. Miner.* 70 (1985) 537-548.
40. R.J. Kirkpatrick, B.L. Phillips. ²⁷Al NMR spectroscopy of minerals and related materials. *Appl. Magn. Reson.* 4 (1993) 213-236.

-
41. D.L. Carroll, T.F. Kemp, T.J. Bastow, M.E. Smith. Solid state NMR characterisation of thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 28 (2005) 31-43.
42. I.W.M. Brown, K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, The thermal reactions of montmorillonite studied by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR. *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3265-3275.
43. R.J. Kirkpatrick, K.A. Smith, S. Schramm, G. Turner, W.H. Yang. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Am. Rev. Earth Planet* 13 (1985) 29-47.
44. R.H. Meinhold, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown. Thermal reactions of kaolinite studied by solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR. *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 163-166.
45. K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, M.E. Bowden. Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 293 – 297.
46. J.F. Lambert, W.S. Millman, J.J. Fripiat. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3517-3522.
47. J. Rocha, J. Klinowski. ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, *Phys. Chem. Miner* 17 (1990) 179-186.
48. J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratos, J.S. Moya, S. Aza. Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformations. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 10 (1988) 418-421.
49. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 6 (2004) 1141–1145.
50. L.H. Merwin, A. Sebal, H. Rager, H. Schneider. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of mullite. *Phys. Chem. Min.* 18 (1991) 47-52.
51. J.V. Smith, C.S. Backwell, G.L. Hovis. NMR of Albite-microcline series. *Nature*, 309 (1984) 140-142.
52. L. Sánchez-Muñoz, L. Nistor, G. Van Tedeloo, J. Sanz. Modulated structures in KAlSi_3O_8 : A study by high resolution electron microscopy and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy. *J. Electron Microsc.* 47,1 (1998) 17-28.
53. B.L. Phillips, R.J. Kirkpatrick, G.L. Hovis, ^{27}Al , ^{29}Si and ^{23}Na MAS-NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series. *Phys. Chem. Miner.* 16 (1988) 262-275.

54. R. Oestrike, W.H. Yang, R.J. Kirkpatrick, R.L. Hervig, A. Navrotsky, B. Montez. High-resolution ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 2199-2209.
55. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323-1329.
56. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate media. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 211 (2002) 49-66.
57. S. Kumar, R. Kumar, T.C. Alex, A. Bandopadhyay, S.P. Mehrotra. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. *Adv. Appl. Ceram.* 106 (2007) 120-127.
58. R.P. Williams, A. van Riessen. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel* 89 (2010) 3683-3692.
59. S. Kumar, R. Kumar. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram. Int.* 37 (2011) 533-541.
60. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Microstructure development of fly ash cement: A descriptive model. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204-1209.
61. D. Voll, P. Angerer, A. Beran, H. Schneider. A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vib. Spectrosc.* 30, 2 (2002) 237-243.
62. X.H. Jin, L. Gao, J.K. Guo. The structural change of diphasic mullite gel studied by XRD and IR spectrum analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1307-1311.
63. J. Temujin, K. Okada, K.J.D. Mackenzie. Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behaviour of diphasic mullite gel. *Ceram. Int.* 25 (1999) 85-90.
64. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microp. Mesop. Mat.* 86 (2005) 207-214.
65. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Mater. Constr.* 58 291 (2008) 35-52.
66. M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez. Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 2934-2943.
67. M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo. Influence of the starting kaolin on alkali activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 6309-6315.

- 68.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J van Deventer. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47-58.
- 69.** P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surf.-A: Physicochem. Eng. Aspects.* 292, 1 (2007) 8-20.
- 70.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. The role played by the reactive aluminum content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop. Mater.* 91 (2006) 111-119.
- 71.** J.G.S van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. *Mater. Lett.* 57, 7 (2003) 1272-1280.
- 72.** D. Panyas, I.P. Giannopoulou, T. Perraki. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-bases geopolymers. *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 301, 1-3 (2007) 246-254.
- 73.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 671-679.
- 74.** P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash. 10th International Congress on the Chemistry of Cements (1997), Gotteborg (Sweden).
- 75.** U. Rattanasak, P. Chindaprasirt. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner. Eng.* 22, 12 (2009) 1073-1078.
- 76.** M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1 (2002) 225-231.
- 77.** S. Alonso, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mat. Lett.* 47 (2001) 55-62.
- 78.** H. Wang, H. Li, F. Yan. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 268, 1-3 (2005) 1-6.

- 79.** M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 16 (2005) 2048-2054.
- 80.** I. Odler, M. Röbler. Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of reaction. *Cem. Concr. Res.* 15, 3 (1985) 401-410.
- 81.** M. Röbler, I. Odler. Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes. I. Effect of porosity. *Cem. Concr. Res.* 15, 2 (1985) 320-330.
- 82.** C.J. Haecker, E.J. Garboczi, J.W. Bullard, R.B. Bohn, Z. Sun, S.P. Shah, T. Voigt. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* 35, 10 (2005) 1948-1960.
- 83.** J. Schulze. Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. *Cem. Concr. Res.* 29, 6 (1999) 909-915.
- 84.** L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems. *Cem. Concr. Res.* 30, 5 (2000) 747-756
- 85.** J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J. van Deventer. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymer. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 336, 1-3 (2009) 57-63.
- 86.** Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. Role of water on the sintesis of calcined kaolin-based geopolymers. *Appl. Clay. Sci.* 43 2 (2009) 218-223.
- 87.** H. Xu, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 216, 1-3 (2003) 27-44.
- 88.** P. Rovnaník. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1176-1183.
- 89.** Sindhunata, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu. Effect of curing temperature on fly ash-based geopolymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3559-3568.
- 90.** G. Kovalchuck, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. *Fuel* 86 (2007) 315-322.

-
- 91.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Mater. Constr.* 56, 281 (2006) 51-65.
- 92.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1984-1992.
- 93.** J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 63-73.
- 94.** M.R. Rowles, B.H. O'Connor. Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 10 (2009) 2354-2361.
- 95.** O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, R. Arellano-Aguilar, A. Gorokhovskiy. Statistical analysis of strength development as a function of different parameters on activated metakaolin/slag cements. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2 (2010) 541-547.
- 96.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. *Microp. Mesop. Mater.* 109 (2008) 525-534.
- 97.** A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. Alonso, M. A. G. Aranda. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ashes. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85 (2006) 1969-1969.
- 98.** C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* 23 (2007) 9076-9082.
- 99.** W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir* 19 (2003) 8726-8734.
- 100.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. *Microp. Mesop. Mat.* 106 (2007) 180-191.
- 101.** Tomás Vázquez Moreno. Tesis Doctoral: Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento Portland por espectroscopía infrarroja. Universidad Complutense de Madrid (1975).
- 102.** R.M. Almeida, C.G. Pantano. Structural investigations of silica gel films by infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4225-4232.

- 103.** R.M. Almeida, T.A. Guiton, C.G. Pantano. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 193-197.
- 104.** H.A. Benesi, C. Jones. An infrared study of the water-silica gel system. *J. Phys. Chem.* 63, 2 (1959) 179-182.
- 105.** T.W. Swaddle. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coord. Chem. Rev.* 219-221 (2001) 665-686.
- 106.** J.D. Birchall, C. Exley, J.S. Chapell, M.J. Phillips. Acute toxicity of aluminum to fish eliminated in silicon rich acid waters. *Nature* 338 (1989) 146-148.
- 107.** M. Bouallou, L. Vielvoye, G.M.S. El Shafei, W.E.E. Stone. Dissolution of silica and formation of a dispersed phase induced at low pH by the association of aluminum ionic species with solid silica gel. *Langmuir* 14 (1998) 1072-1080.
- 108.** M. L. Granizo. Tesis doctoral. Activación alcalina de metacaolín: desarrollo de nuevos materiales cementantes. Universidad Autónoma de Madrid (2005).
- 109.** L. Weng, K. Sagoe-Crentsil. Dissolution processes, hydrolisis and condensation reactions during geopolymer synthesis. Part I: Low Si/Al ratio systems. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 2997-3006.
- 110.** K. Sagoe-Crentsil, L. Weng. Dissolution processes, hydrolisis and condensation reactions during geopolymer synthesis. Part II: High Si/Al ratio systems. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 3007-3014.
- 111.** A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mat.* 108 (2008) 41-49.
- 112.** V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Syhthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inor. Mater.* 2 (2000) 309-317.
- 113.** P. De Silva, K. Sagoe-Crentsil, V. Sirivivatnanon. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 512-518.
- 114.** P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil. Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems. *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 870-876.
- 115.** R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471-1477.

-
- 116.** Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F. Xiao. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microp. Mesop. Mat.* 46 (2001) 23-34.
- 117.** W. Mozgawa. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129-137.
- 118.** W. Mozgawa, Z. Fojud, M. Handke, S. Jurga. MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates. *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 281-287.
- 119.** W. Mozgawa, M. Sitarz. Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures. *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 237-279.
- 120.** S. Markovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *J. Mol. Struct.* 654 (2003) 223-234.
- 121.** W. Mozgawa, M. Handke, W. Jastrzebski. Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters. *J. Mol. Struct.* 704 (2004) 247-257.
- 122.** P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow. Geopolymer formation at room temperature studied by ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR. *Mar. Sci. Eng. A* 396, 1-2 (2005) 392-402.
- 123.** P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951-3961.
- 124.** J. Davidovits. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal* 37 (1991) 1633-1656.
- 125.** D. Müller, D. Hoebblel, W. Gessner. ^{27}Al studies of aluminosilicate solutions. Influence of the second coordination sphere on the shielding of aluminum. *Chem. Phys. Lett.* 84 1 (1981) 25-29.
- 126.** P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 832-839.
- 127.** V. Mendri, S. Fabbri, J. Dedeczek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari. Role of morphology and dehydroxilation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 538-545.
- 128.** P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. Geopolymer technology: The current state of art. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917-2933.

- 129.** E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt. Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992-4996.
- 130.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036.
- 131.** A. Buchwald, H.D. Zellmann, Ch. Kaps. Condensation of aluminosilicate gels-models system for geopolymer binders. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1376-1382.

CAPÍTULO 5

ACTIVACIÓN ALCALINA DE MEZCLAS DE ALUMINOSILICATOS

5. ACTIVACIÓN ALCALINA DE MEZCLAS DE ALUMINOSILICATOS

Resumen.....	213
Originalidad.....	213
Objetivos.....	214
5.1 DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PARTIDA.....	215
5.1.1 Caracterización mineralógica: XRD.....	217
5.1.2 Caracterización microestructural: FTIR.....	218
5.1.3 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	220
5.1.3.1 ^{27}Al MAS NMR.....	220
5.1.3.2 ^{29}Si MAS NMR.....	221
5.2 CEMENTOS ALCALINOS.....	222
5.2.1 Ensayos mecánicos.....	223
5.2.1 Grado de reacción y composición de los productos de reacción.....	226
5.2.3 Caracterización de los productos de reacción.....	228
5.2.3.1 Caracterización mineralógica: XRD.....	229
5.2.3.2 Caracterización microestructural: FTIR.....	231
5.2.3.3 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	236
5.2.3.3 a) ^{27}Al MAS NMR.....	237
5.2.3.3 b) ^{29}Si MAS NMR.....	238
5.3 EFECTO DEL RATIO “DISOLUCIÓN ALCALINA/CONGLOMERANTE”.....	242
5.3.1 Resistencia mecánica y grado de reacción.....	245
5.3.2 Caracterización mineralógica: XRD.....	248
5.3.3 Caracterización microestructural: FTIR.....	250
5.3.4 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	253
5.3.3.4 a) ^{27}Al MAS NMR.....	254
5.3.3.4 b) ^{29}Si MAS NMR.....	256
5.4 CONCLUSIONES.....	263
5.5 REFERENCIAS.....	266

RESUMEN

En este Capítulo se pone de manifiesto que, una vez conocido el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el porcentaje de fase potencialmente reactiva presente en un conjunto de aluminosilicatos de distinta naturaleza, es posible controlar y prever las propiedades de los cementos alcalinos obtenidos a partir de una correcta dosificación de mezclas de dichos aluminosilicatos.

Un estudio pormenorizado de los cementos alcalinos desarrollados en esta etapa de la investigación, desde un punto de vista mecánico, composicional, mineralógico, microestructural y nanoestructural, confirmó que, efectivamente, es posible diseñar con precisión las dosificaciones de los materiales silicoaluminosos empleados con el fin de obtener cementos alcalinos con unas características específicas.

Por último, en este Capítulo se da también cuenta de un estudio minucioso en torno al efecto que induce el ratio “disolución alcalina/conglomerante” sobre la naturaleza y composición de los productos de reacción generados mediante la activación alcalina de dos de las mezclas investigadas.

ORIGINALIDAD

La principal novedad de esta etapa de la investigación recae en el hecho fundamental de que se demuestra que la metodología previamente planteada posibilita el empleo de arcillas comunes y cualquier otro material de naturaleza silicoaluminosa para la fabricación de cementos alcalinos mediante la dosificación adecuada de las mismas.

Otra aportación original e importante del trabajo llevado a cabo en este Capítulo, se ha deducido del estudio del efecto que induce el ratio “disolución alcalina/conglomerante” sobre la naturaleza y composición de los productos de reacción que conforman la matriz cementante.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental planteado en esta etapa de la investigación consiste en optimizar el desarrollo de cementos alcalinos por medio de un diseño de mezclas basado en parámetros composicionales y en el conocimiento de la naturaleza de las fases reactivas.

Para alcanzar este objetivo fundamental, se marcaron los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar la influencia de las variables de diseño de las mezclas sobre las propiedades del producto final.
 - 1.1 Acotar el rango de variabilidad del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a valores comprendidos entre 1.5 y 2.
 - 1.2 Explorar el efecto de la incorporación de una fracción de fase vítrea en las mezclas.
2. Caracterizar los materiales en profundidad:
 - 2.1 Identificar la composición química, mineralógica, la micro y nanoestructura y el contenido de fase vítrea presente en las mezclas.
 - 2.2 Determinar el desarrollo mecánico de los conglomerantes elaborados y caracterizar los productos de reacción.
3. Describir el efecto de la relación “disolución alcalina/conglomerante” sobre la naturaleza y composición de los productos de reacción.

5.1 DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PARTIDA

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados en este Capítulo, se prepararon tres mezclas silicoaluminosas (M1, M2 y M3) a partir de ceniza volante tipo F y dos de las arcillas comunes (WC₇₅₀ y RC₇₅₀) caracterizadas, todas ellas, en la parte A del Capítulo 4. Las arcillas WC₇₅₀ y RC₇₅₀ fueron seleccionadas dado su diferente contenido en fase amorfa: 66 % y 48 % en peso, respectivamente (ver Tabla 4B.3.1) y su ratio SiO₂/Al₂O₃ reactivo diferente: 1.6 y 1.4, respectivamente (ver Tabla 4B.3.2). La ceniza volante (66 % de fase reactiva; ratio SiO₂/Al₂O₃ = 2.1) se empleó como fuente de la fracción vítrea de las mezclas. En la Tabla 5.1.1 se presenta la denominación y composición de las mezclas silicoaluminosas elaboradas. Las mezclas M1 y M2 se elaboraron a partir de la misma arcilla (WC₇₅₀) mezclada, en distinta proporción, con ceniza volante (30 % y 70 % en peso, respectivamente). La mezcla M3 se elaboró a partir de la arcilla roja RC₇₅₀ y ceniza volante, suponiendo el subproducto industrial, el 30 % en peso del total de la mezcla.

Tabla 5.1.1 Denominación y composición de las mezclas de partida

Mezcla	M1	M2	M3
Composición	70% FA+ 30 % WC ₇₅₀	30% FA + 70 % WC ₇₅₀	30% FA + 70 % RC ₇₅₀

En la Tabla 5.1.2 se recoge la composición química en forma de óxidos de las mezclas elaboradas calculada a partir de los datos obtenidos por XRF para cada uno de los aluminosilicatos individuales. En la Tabla 5.1.3 se detallan las características composicionales de la fase reactiva de cada una de las mezclas elaboradas en base a los resultados obtenidos en el Capítulo anterior. Los porcentajes y ratios recogidos en dicha Tabla se calcularon a partir de los resultados obtenidos mediante ataque químico selectivo con HF al 1 % en volumen (ver Tablas 4A.3.1 y 4A.3.2).

La mezcla M1 se elaboró de manera que el contenido de fase reactiva total fuese igual que el de la mezcla M2, pero con una incorporación de vidrio considerablemente superior que en

esta última (45.9 % en peso), lo que da lugar a un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior al de la mezcla M2. La mezcla M3, tal y como se puede observar en la Tabla 5.1.3, posee un porcentaje de fase reactiva inferior al de las mezclas M1 y M2.

Tabla 5.1.2 Composición química en forma de óxidos (%en peso) de las mezclas M1, M2 y M3.

Composición química en forma de óxidos (% peso)												
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Otros	LoI	Total
M1	53.90	29.30	4.84	0.05	1.54	3.52	0.35	2.31	1.03	1.05	2.11	100.00
M2	56.70	31.24	3.04	0.025	1.60	2.10	0.15	2.05	0.60	0.54	1.95	100.00
M3	57.10	27.60	5.23	0.064	1.10	1.81	0.30	3.14	1.15	0.80	1.71	100.00

Tabla 5.1.3 Denominación, porcentaje en peso de fase reactiva (% en peso) y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las mezclas M1, M2 y M3.

Fase reactiva						
Mezcla	% total	% Amorfo	% vítreo	% SiO_2	% Al_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
M1	≈ 65.7	19.8	45.9	35.3	18.5	1.9
M2	≈ 65.9	46.2	19.7	35.6	20.5	1.7
M3	≈ 53.4	33.7	19.7	26.9	16.6	1.6

Las particularidades de los materiales seleccionados permiten diseñar mezclas que, debido tanto a sus similitudes como a sus diferencias desde un punto de vista composicional y de reactividad (ver Tabla 5.1.3), van a permitir comprobar si, efectivamente, los resultados obtenidos en el Capítulo 4 de esta memoria permiten prever el comportamiento ante el proceso de activación alcalina, no solo de los aluminosilicatos investigados de manera individual, sino de las mezclas elaboradas a partir de los mismos. De ser así, la metodología planteada permitiría diseñar mezclas composicionalmente óptimas que garanticen la obtención de cementos alcalinos elaborados a partir de aluminosilicatos de distinta naturaleza.

Todas las mezclas silicoaluminosas de partida fueron caracterizadas mediante las técnicas de XRD, FTIR y MAS NMR (^{29}Si y ^{27}Al). En esta ocasión, los resultados obtenidos se describen sin entrar en mucho detalle puesto que, como se verá a continuación, los difractogramas y espectros que generan estas mezclas son superposición de los difractogramas y espectros individuales que generan los aluminosilicatos que componen las mismas y que ya fueron discutidos en la parte A del Capítulo 4. En los Apartados sucesivos se presentan los resultados obtenidos.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: XRD

En la Figura 5.1.1 se recogen los difractogramas generados por cada una de las mezclas silicoaluminosas elaboradas.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 5.1.1, los difractogramas de las mezclas elaboradas son suma de los difractogramas que generan los aluminosilicatos que integran dichas mezclas (ver Capítulo 4A, Apartado 4.1.4 y 4.2.2). Así, todas las mezclas diseñadas están compuestas, en mayor o menor medida, por las fases mineralógicas características de la ceniza volante (cuarzo, mullita y hematite) y de las arcillas empleadas (illita, moscovita, cuarzo). La intensidad relativa de los picos de difracción de cada una de estas fases depende, lógicamente, del mayor o menor contenido de ceniza o arcilla presente en cada una de las mezclas elaboradas.

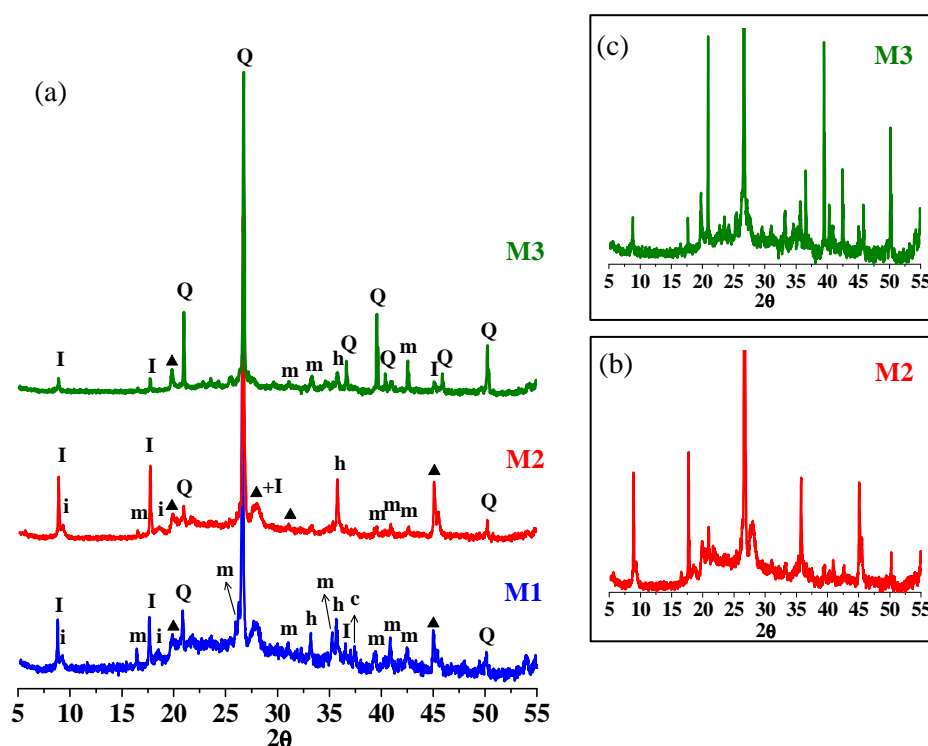


Fig 5.1.1 (a) Difractogramas correspondientes a las mezclas M1, M2 y M3. Detalle a menor escala de los difractogramas correspondientes a las mezclas (b) M2 y (c) M3.

Leyenda: **I:** Illita ($(K,H_3O)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$), **i:** montmorillonita deshidroxilada, **m:** mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), **▲:** moscovita deshidroxilada ($KAl_3Si_3O_{11}$), **Q:** cuarzo (SiO_2), **h:** hematite (Fe_2O_3), **c:** óxido de calcio (CaO).

En la mezcla M1 se aprecia, claramente, un halo comprendido entre valores de 2θ de $[20^\circ - 30^\circ]$ que se asocia con la presencia de una fase carente de orden estructural que, en este caso particular, es mayoritariamente vítrea (ver Tabla 5.1.3). En los difractogramas generados por las mezclas M2 y M3 no se distingue con tanta claridad dicho halo debido a la alta intensidad de los picos de difracción característicos del cuarzo y las demás fases cristalinas presentes en estos materiales. No obstante, el empleo de una escala menor posibilita la apreciación del halo asociado con las fases carentes de orden estructural, tal y como indican las Figuras 5.1.1 (b) y (c).

5.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: FTIR

En la Figura 5.1.2 se presentan los espectros FTIR obtenidos para las mezclas de partida. Los espectros registrados para cada una de las mezclas son muy similares, variando ligeramente la posición de las bandas detectadas y su intensidad en función de la composición de las mismas. En la Tabla 5.1.4 se presenta la posición a la cual aparecen las bandas de absorción principales registradas y su asignación.

Las bandas de absorción centradas en torno a 3440 y 1620 cm^{-1} aproximadamente (bandas 1 y 2) se asocian, respectivamente, con la vibración de tensión y deformación de los enlaces H—O de las moléculas de agua adsorbida en estos materiales [1, 2].

Las bandas denominadas como 3 y 5 son producidas por la vibración de los enlaces C—O de los carbonatos. Más concretamente, estas bandas de absorción son producidas por las vibraciones de tensión asimétrica (ν_3) y deformación fuera del plano (ν_2) de los enlaces C—O respectivamente [1]. Las bandas 6 (doblete) y 7 son características de la vibración de los enlaces Si—O del cuarzo, fase mineralógica presente en todos los aluminosilicatos de partida [1, 2]. Según la intensidad de estas bandas, se podría decir que la mezcla M3 (70 % RC_{750} + 30 % FA) es la mezcla que presenta un mayor contenido de cuarzo en su composición.

La banda de absorción centrada en el intervalo de frecuencias comprendidas entre 555.0 y 568.0 cm^{-1} (banda 8) es característica de la vibración de los enlaces Al^(VI)—O de la mullita,

fase cristalográfica presente en la ceniza volante y por tanto, en las mezclas elaboradas a partir de la misma [3, 4].

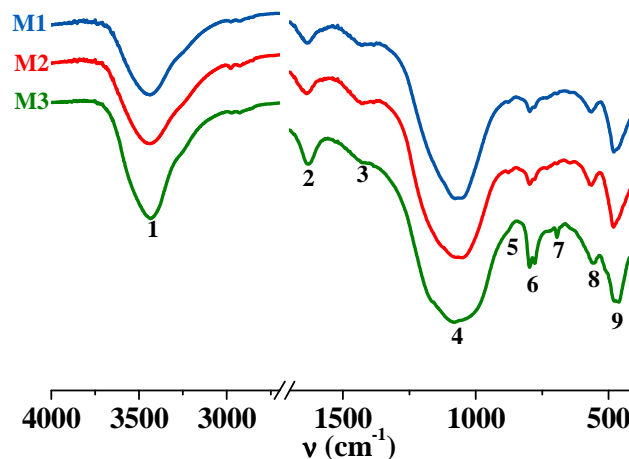


Fig. 5.1.2 Espectros FTIR generados por las mezclas silicoaluminosas M1, M2 y M3.

Tabla 5.1.4 Asignación de las bandas de absorción infrarroja generadas por las mezclas M1, M2 y M3.

Banda	ν (cm ⁻¹) _{exp.}	ν (cm ⁻¹) _{teórico}	Asignación
1	3434.0 – 3440.0	≈ 3400	ν O—H
2	1628.0 – 1636.0	≈ 1620.0	δ O—H
3	1420 – 1430	1435.0 – 1410.0	ν_3 C—O
4	≈ 1070	≈ 1100	ν_3 T—O (T=Si, Al)
5	877.0 – 878.0	881.0 – 873.0	ν_2 C—O
6	796.0 – 797.0	805.0 – 796.0	Si—O (Q)
7	778.0 – 779.0	785.0 – 775.0	Si—O (Q)
8	694.0 – 695.0	697.0 – 692.0	Al—O (m)
9	555.0 – 568.0	560.0 – 550.0	δ Si—O—Si
	461.0 – 464.0	462.0 – 450.0	

Leyenda: Q = cuarzo, m = mullita

Por último, la banda ancha de absorción comprendida entre 1200 – 945 cm⁻¹ se asocia con la vibración de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T= Si, Al) [1,2]. En esta zona espectral se produce la vibración de los enlaces T—O de la mullita, illita, moscovita [1-7] así como de la fase vítrea de la ceniza volante [8-10] y la fase amorfa de las arcillas (generada tras la deshidroxilación de las mismas y que es fundamentalmente metacaolinita) [11, 12]. Todo ello da lugar al solapamiento de distintas bandas, hecho que complica enormemente la asignación específica de las mismas. Naturalmente, el desorden estructural (variedad de distancias y ángulos de enlace) de la fase vítrea/amorfa de estas mezclas también contribuye de manera significativa a la anchura de dicha banda.

5.1.3 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL: MAS NMR

A continuación se presentan los espectros ^{27}Al y ^{29}Si generados por cada una de las mezclas silicoaluminosas elaboradas: M1, M2 y M3.

 5.1.3.1 ^{27}Al MAS NMR

En la Figura 5.1.3 quedan recogidos los espectros ^{27}Al MAS NMR generados por las tres mezclas.

Los espectros ^{27}Al MAS NMR de los conglomerantes investigados revelan la presencia de aluminio en tres estados de coordinación tal y como se comentó durante la discusión de los espectros ^{27}Al MAS NMR de los constituyentes de dichas mezclas (arcilla WC₇₅₀, arcilla RC₇₅₀ y FA): Aluminio en coordinación tetraédrica ($\delta = 50 - 80$ ppm), pentaédrica ($\delta = 30 - 40$ ppm) y octaédrica ($\delta = -10 - 20$ ppm) [13-15].

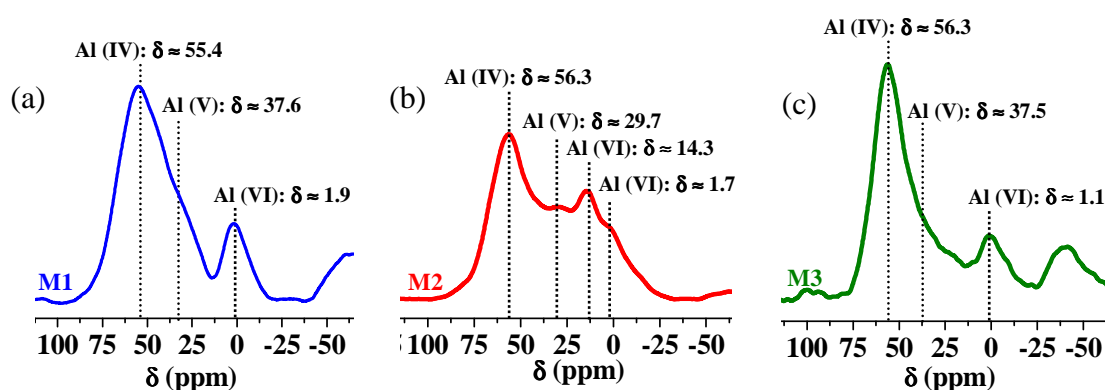


Fig. 5.1.3 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a las mezclas (a) M1, (b) M2 y (c) M3.

Las señales de resonancias detectadas presentan una anchura considerable y están muy solapadas entre sí. El perfil de los espectros obtenidos refleja la naturaleza desordenada de las estructuras de dichos conglomerantes donde las variaciones en la geometría local (distancias de enlace Al—O y ángulos Al—O—Al) y en el tipo de átomos presentes en la segunda esfera de coordinación, dan lugar a la dispersión de los desplazamientos químicos del núcleo ^{27}Al [13-15]. Los espectros obtenidos revelan que el conglomerante M1 está constituido, fundamentalmente, por especies de aluminio en coordinación tetraédrica mientras que, para el

caso del conglomerante M2, las intensidades de las fracciones de Al (IV), Al (V) y Al (VI) están más igualadas. El espectro de la mezcla M3 parece indicar que el aluminio presente en la misma está mayoritariamente en coordinación tetraédrica al igual que en la mezcla más rica en ceniza volante (M1).

5.1.3.2 ^{29}Si MAS NMR

En la Figura 5.1.4 quedan recogidos los espectros ^{29}Si MAS NMR de las mezclas M1, M2 y M3. En dichas representaciones se incluyen, a modo comparativo, los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a los aluminosilicatos empleados para elaborar dichas mezclas; arcilla WC₇₅₀, arcilla RC₇₅₀ y ceniza volante (FA).

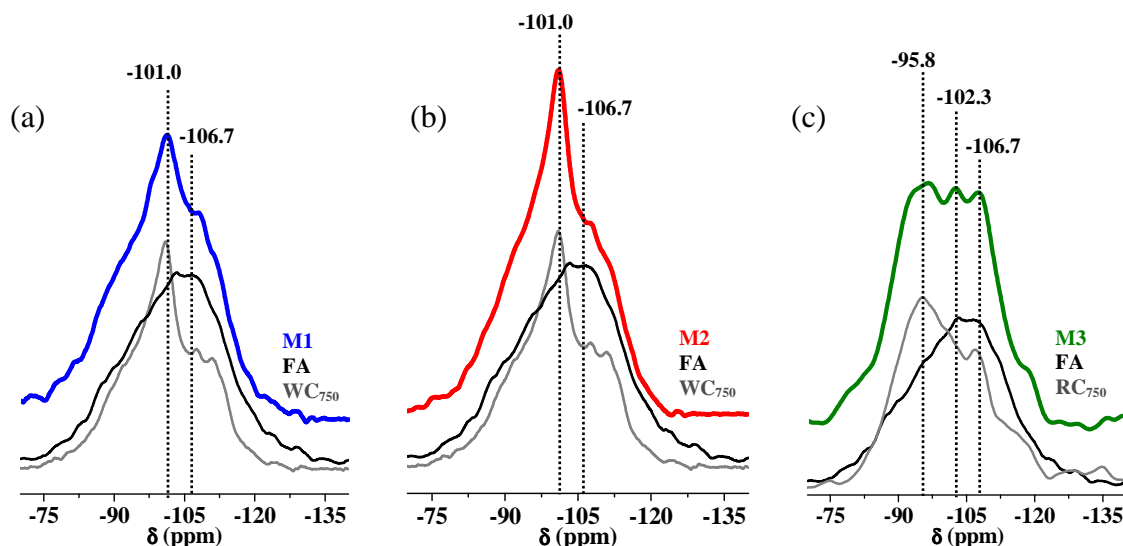


Fig. 5.1.4 Espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las mezclas (a) M1, (b) M2 y (c) M3. Los espectros grises y negros se corresponden con los espectros generados por las arcillas y la ceniza volante, respectivamente.

El perfil poco definido y la anchura de los espectros producidos por las mezclas de partida, ponen de manifiesto el desorden estructural y la heterogeneidad existente en la distribución de los átomos de silicio en la arcilla y la ceniza empleadas para elaborar las mezclas [14, 15]. No obstante, en todos los espectros se pueden diferenciar, con relativa claridad, una serie de picos.

En los espectros correspondientes a las mezclas M1 y M2, ambas mezclas compuestas por arcilla WC₇₅₀ y FA en distinta proporción, se pueden distinguir dos señales diferenciadas; una señal localizada en torno a -101.0 ppm y un hombro situado a una frecuencia ligeramente inferior (~ - 106.7 ppm). Aunque estas señales presentan una cierta participación tanto de la ceniza volante como de la arcilla, la comparación de los espectros obtenidos para cada mezcla con los generados de manera individual por la ceniza y la arcilla WC₇₅₀, ponen de manifiesto que la arcilla blanca, más concretamente, la metacaolinita producida como consecuencia de someter dicha arcilla a un proceso de deshidroxilación, es la principal responsable de la intensidad de la señal centrada a un desplazamiento químico mayor [14-18]. La ceniza presenta una participación mayor en la señal centrada en torno a -106.7 ppm [19, 20]. Comparando los espectros presentados en la Fig. 5.1.4 (a) y (b) se puede observar como al aumentar el contenido de arcilla se incrementa la intensidad de la señal generada principalmente por la metacaolinita con respecto al hombro asociado, principalmente, con la ceniza volante y viceversa.

En el espectro de la mezcla M3, constituida por la arcilla RC₇₅₀ y ceniza volante en relación 70:30 en peso respectivamente, se pueden diferenciar tres señales localizadas en torno a: - 95.8, -102.3 y -107.6 ppm. Al igual que en los casos anteriores, estos espectros se corresponden bien con la suma de los espectros generados por la arcilla RC₇₅₀ y la ceniza volante de manera individual.

5.2 CEMENTOS ALCALINOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en torno al proceso de activación alcalina de las mezclas silicoaluminosas empleadas como materiales de partida (M1, M2 y M3). En este Apartado se incluyen los resultados referentes a las resistencias mecánicas y grado de reacción, así como un estudio detallado en torno a la naturaleza y estructura de los productos de reacción formados.

A partir de las mezclas anteriormente caracterizadas (M1, M2 y M3) se prepararon probetas prismáticas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ mezclando dichos conglomerantes con una disolución de hidróxido sódico 8M. Al igual que para el caso de los aluminosilicatos individuales descritos en el Capítulo anterior, el proceso de curado se realizó a 85°C en estufa durante 20 horas bajo condiciones de humedad relativa superiores al 90 % con el fin de evitar la carbonatación de las pastas [21]. La relación “disolución alcalina/conglomerante” (“S/B”) empleada fue aquella que dotaba a la pasta de una trabajabilidad adecuada (ver Tabla 5.2.1) y por lo tanto, dicha relación tuvo que ser modificada para cada caso en función de la composición del material cementante. En la Tabla 5.2.1 se recogen las condiciones de procesamiento seleccionadas para la obtención de cementos alcalinos a partir de las mezclas M1, M2 y M3.

Tabla 5.2.1 Condiciones de procesamiento seleccionadas para la elaboración de los cementos alcalinos M1-N8, M2-N8 y M3-N8.

Cemento alcalino	Conglomerante	Activador	“S/B”	Condiciones de curado
M1-N8	M1	NaOH 8M	0.50	$85^\circ \text{C} - 20 \text{ h.} - \text{H.R.} > 90 \%$
M2-N8	M2	NaOH 8M	0.75	$85^\circ \text{C} - 20 \text{ h.} - \text{H.R.} > 90 \%$
M3-N8	M3	NaOH 8M	0.45	$85^\circ \text{C} - 20 \text{ h.} - \text{H.R.} > 90 \%$

A la vista de los ratios “S/B” empleados para la elaboración de las pastas, cabe destacar que la incorporación de ceniza volante en la mezcla conlleva una disminución significativa del ratio “S/B” con respecto al necesario para activar las arcillas de manera individual y manteniendo una trabajabilidad adecuada (ver Cap. 4B, Tabla 4B.1.1). En principio, se podría pensar que esta disminución del ratio “S/B” empleado podría propiciar la formación de una matriz cementante más compacta con las consecuencias que ello implica en el desarrollo mecánico resistente [22-24].

5.2.1 ENSAYOS MECÁNICOS

Concluido el proceso de curado, los cementos alcalinos obtenidos fueron sometidos a los correspondientes ensayos mecánicos. En la Figura 5.2.1 se presentan los resultados obtenidos tras determinar la resistencia a compresión que desarrollan los cementos producidos. Junto con la resistencia a compresión de cada cemento, se representa el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo y

el porcentaje de fase reactiva presente en los conglomerantes de partida con el fin de evaluar la relación existente entre estos factores (ver Capítulo 4A, Apartado 4A.3). En dichas representaciones se incluye, a modo de referencia, el cemento obtenido mediante activación alcalina de la ceniza volante (FA-N8).

A la vista de los resultados obtenidos, el primer punto a destacar es que la incorporación de una fracción de fase vítrea (bajo la forma de ceniza volante) en las mezclas de partida supone una mejora en el desarrollo mecánico de los cementos obtenidos a partir de las mismas con respecto a los cementos obtenidos a partir de las arcillas deshidroxiladas de manera individual. Así, el cemento M1-N8 es el cemento que ofrece una mayor resistencia a compresión, siendo esta, ligeramente inferior a la que desarrolla el cemento obtenido a partir de la ceniza volante de referencia (FA-N8). Los cementos M2-N8 y M3-N8 desarrollan una resistencia a compresión muy similar (~ 18 MPa).

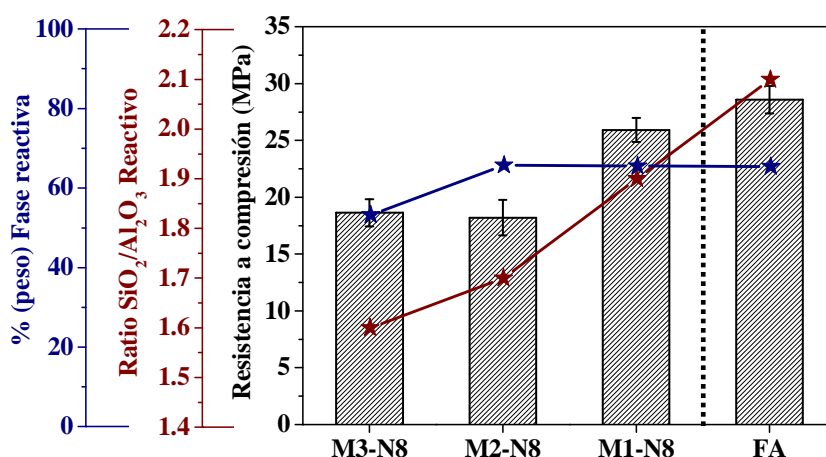


Fig. 5.2.1 Resistencias a compresión de los cementos alcalinos M1-N8, M2-N8, M3-N8 y FA-N8 frente al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo (curva roja) y frente al porcentaje de fase reactiva presente (curva azul) en los conglomerantes de partida.

En base a los resultados representados en la Figura 5.2.1, el primer punto a destacar es que la incorporación del subproducto vítreo industrial mejora, en todos los casos, el comportamiento mecánico que presentan las arcillas empleadas de manera individual y dicha mejora es tanto mayor, cuanto mayor es la incorporación de ceniza volante a la mezcla de partida.

De manera análoga a lo observado en el Capítulo 4B, al comparar la resistencia a compresión con el porcentaje de fase reactiva presente en los conglomerantes de partida se observa que

los conglomerantes M1, M2 y FA presentan un contenido de fase potencialmente reactiva muy similar, sin embargo, la resistencia a compresión que desarrollan los cementos obtenidos a partir de dichos conglomerantes es diferente, es decir, el porcentaje de fase reactiva en sentido estricto, pudiera no ser un factor tan determinante en el desarrollo mecánico de estos materiales. Por el contrario, al comparar la resistencia a compresión de estos cementos con el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los conglomerantes de partida, todo parece indicar que la resistencia a compresión y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los materiales de partida guardan una relación directamente proporcional.

Mención aparte merece el cemento M3-N8. La mezcla silicoaluminosa a partir de la cual se preparó este cemento, M3, presenta un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo y un porcentaje de fase reactiva inferior que el resto de los conglomerantes aquí discutidos (ver Tabla 5.1.3). No obstante, el cemento M3-N8 desarrolla una resistencia a compresión muy similar (ligeramente superior) a la que desarrolla el cemento M2-N8. En la Figura 5.2.2 se representa la resistencia a compresión de los cementos obtenidos frente al porcentaje de fase vítrea incorporado en cada una de las mezclas de partida. A modo de referencia, en dicha representación se incluye el cemento alcalino obtenido a partir de la ceniza volante empleada (FA-N8).

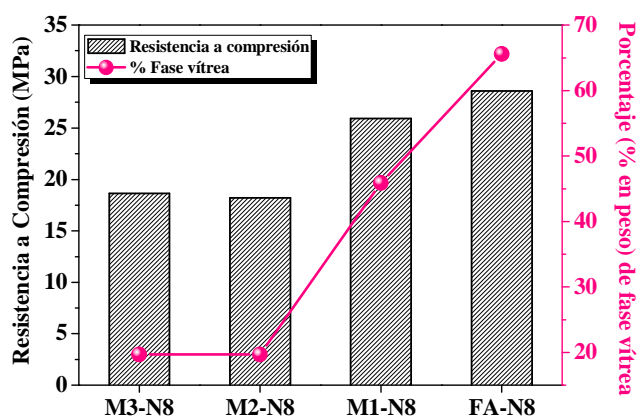


Fig. 5.2.2 Resistencias a compresión de los cementos alcalinos M1-N8, M2-N8, M3-N8 y FA-N8 frente al ratio amorfo/vítrea de la fase reactiva de los conglomerantes de partida.

Analizando los resultados representados en la Figura 5.2.2, se observa que la resistencia a compresión de los cementos alcalinos obtenidos es tanto mayor, cuanto mayor es el porcentaje de fase vítrea incorporado en la mezcla de partida. El cemento M1-N8, junto con el cemento de referencia FA-N8 (100 % FA), es el cemento elaborado a partir de la mezcla que

incorpora un mayor porcentaje de fase vítrea (ver Tabla 5.1.3) y es el cemento que, a su vez, desarrolla una mayor resistencia a compresión. Los cementos M2-N8 y M3-N8 se obtuvieron a partir de mezclas en las que el porcentaje total de fase potencialmente reactiva es diferente, pero en ambos casos, el porcentaje de fase vítrea incorporado supone el 19.7 % en peso de la mezcla (ver Tabla 5.1.3). Estos resultados parecen sugerir que la inclusión de una fase vítrea en las mezclas de partida juega un papel relevante en el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos, ya sea por motivos composicionales o por la misma naturaleza vítrea de la misma. Por este motivo, en el Capítulo 6 de esta memoria se realizará un profundo estudio en torno a la activación alcalina de vidrios silicoaluminosos.

5.2.2 GRADO DE REACCIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Al igual que en el Capítulo anterior y con el objetivo de seguir profundizando en todo lo observado hasta el momento, se procedió a cuantificar el grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en cada sistema cementante.

La cuantificación del grado de reacción y la determinación del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos generados durante el proceso de activación alcalina permitirá comprobar si, conocido el porcentaje de fase reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de una serie de aluminosilicatos, se pueden prever las propiedades finales de los cementos alcalinos obtenidos a partir de mezclas de aluminosilicatos.

El grado de reacción se determinó siguiendo el procedimiento descrito por Fernández-Jiménez et al. [25]. Al igual que en el Capítulo 4B, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción se calculó analizando el lixiviado resultante tras el ataque químico selectivo con HCl 1:20 mediante ICP-AES. En este caso, puesto que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de las mezclas M1, M2 y M3 es inferior a 2 y en base a las observaciones realizadas al respecto en el Capítulo 4B de esta memoria de tesis, no se espera la formación de gel de sílice como consecuencia del pH de la disolución de HCl 1:20 por lo que, inicialmente, no será necesario lavar el residuo resultante con Na_2CO_3 .

En la Tabla 5.2.2 se recogen los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción de cada uno de los cementos investigados y los porcentajes de sílice y alúmina solubilizada tras el ataque selectivo con HCl 1:20.

Tabla 5.2.2 Porcentaje de sílice y alúmina disuelta tras el ataque selectivo de los cementos producidos con HCl 1:20. Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción.

	Grado de reacción (% en peso de cemento)	Composición de los productos de reacción (% peso de cemento)			
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
M1-N8	62.0	21.0	11.2	32.2	1.9
M2-N8	67.3	22.1	13.3	35.4	1.7
M3-N8	49.0	14.4	9.2	23.6	1.6
FA-N8	57.4	20.7	9.0	29.7	2.3

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 5.2.2, el primer punto a destacar es el hecho de que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en cada sistema cementante es coherente con el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo calculado para cada una de las mezclas de partida (ver Tabla 5.1.3). Este dato vuelve a evidenciar la bondad de los resultados obtenidos al determinar el porcentaje de fase potencialmente reactiva y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los aluminosilicatos empleados mediante ataque químico selectivo con HF y además, revela que, una vez conocidos ambos factores, se pueden prever las características composicionales de los productos de reacción obtenidos con precisión.

En todos los casos se puede constatar que la incorporación de ceniza volante en las mezclas de partida da lugar a un aumento del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción, lo que inicialmente podría justificar el aumento de la resistencia a compresión con la inclusión de ceniza volante en los conglomerantes de partida.

En la Figura 5.2.3 se compara, gráficamente, la resistencia a compresión de los cementos alcalinos obtenidos con el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción y el porcentaje total de sílice y alúmina incorporado en los mismos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$).

Los resultados representados en la Figura 5.2.3 ponen de manifiesto que, de manera análoga a lo observado en el Capítulo 4B, el grado de reacción de los cementos obtenidos no exhibe una relación directamente proporcional con la resistencia a compresión de los mismos, pero la

resistencia a compresión es tanto mayor cuanto mayor es el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (principalmente gel N-A-S-H).

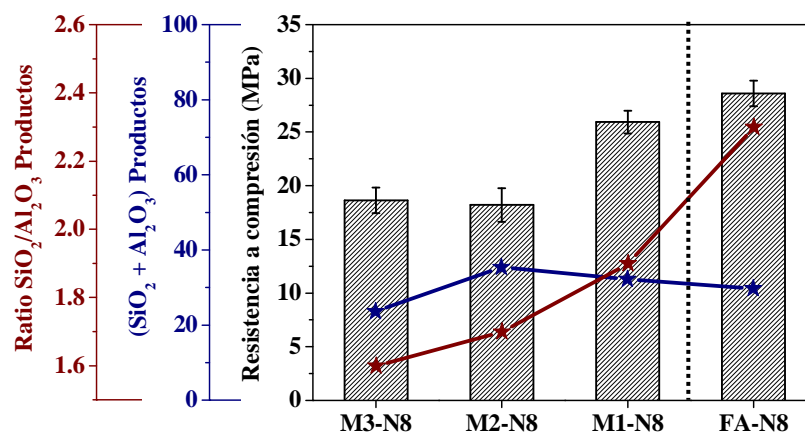


Fig. 5.2.3 Grado de reacción (curva azul), ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (curva roja) y resistencia a compresión (columnas) de los cementos M1-N8, M2-N8, M3-N8 y FA-N8.

Nuevamente, todo parece indicar que la composición de los productos de reacción y no tanto la cantidad de los mismos, juega un papel determinante el desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos, sin embargo, no se puede descartar la hipótesis de la existencia de distintas cinéticas de disolución de las dos fracciones reactivas de las mezclas (amorfa y vítrea). El Capítulo 6 de la presente memoria de tesis se dedicará plenamente al estudio de la reactividad de los vidrios.

En cualquier caso, si se comparan las resistencias a compresión de los cementos M1-N8, M2-N8 y FA-N8, queda patente que esta es tanto mayor cuanto mayor es el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en cada caso y cuanto mayor es el porcentaje de fase vítrea incorporada en las mezclas de partida.

5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En los apartados anteriores se han discutido las propiedades mecánicas de los cementos producidos a partir de mezclas de aluminosilicatos de origen natural y ceniza volante así como la reactividad de las mismas y el grado de reacción. No obstante, estos resultados no proporcionan, por si solos, un conocimiento completo en torno a la naturaleza de los

productos de reacción generados durante la activación alcalina de dichas mezclas. Por este motivo, los cementos obtenidos fueron caracterizados pormenorizadamente mediante XRD, FTIR y ^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR. A modo comparativo, los cementos investigados se compararán con el cemento FA-N8.

5.2.3.1 Caracterización mineralógica: XRD

En la Figura 5.2.4 se presentan los difractogramas correspondientes a los cementos M1-N8, M2-N8 y M3-N8. A modo de referencia, se incluye el difractograma generado por el cemento FA-N8. Los difractogramas negros se corresponden con los materiales de partida.

Comparando los difractogramas de las mezclas de partida con los generados por los cementos alcalinos obtenidos a partir de las mismas se puede apreciar, en mayor o menor medida, el desplazamiento del halo característico de la fase amorfa/vítrea característica de los materiales de partida hacia mayores valores de 2θ . La presencia de este halo en torno a valores de 2θ comprendidos entre $27 - 37^\circ$ se asocia con la precipitación del gel N-A-S-H en el sistema [19, 26, 27]. Por otro lado, en todos los sistemas se detectan picos de difracción característicos de especies zeolíticas de distinta naturaleza.

En múltiples trabajos se ha puesto de manifiesto que, tanto la abundancia como la naturaleza de estas especies cristalinas dependen de la naturaleza del material de partida, del tipo de activador alcalino y de las condiciones de curado [26, 28, 29]. En el caso que nos ocupa, tanto el activador alcalino como las condiciones de curado se han mantenido constantes por lo que la naturaleza y abundancia de las zeolitas que cristalizan en cada caso dependen, principalmente, de la naturaleza del conglomerante de partida. A este respecto, cabe destacar que el cemento M2-N8 presenta, al menos aparentemente, un mayor grado de zeolitización que el resto de los cementos estudiados. Esta observación encuentra justificación en los trabajos realizados por De Silva y Fletcher [30-32], en los que se pone de manifiesto que un mayor contenido de aluminio en el sistema favorece la transición gel \rightarrow zeolita y en términos globales, la mezcla M2 tiene un mayor contenido de aluminio reactivo que la mezcla M3.

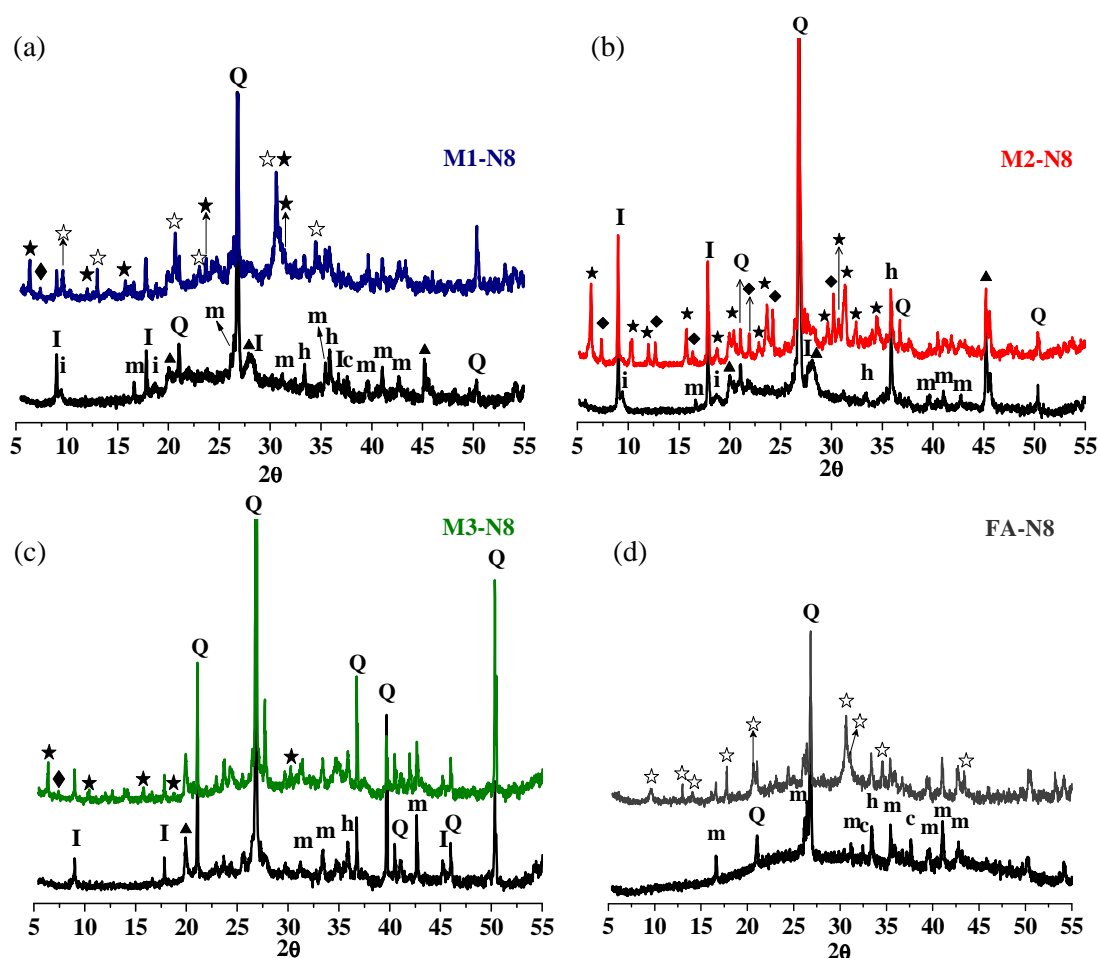


Fig. 5.2.4 Difractogramas generados por los cementos alcalinos (a) M1-N8, (b) M2-N8, (c) M3-N8 y (d) FA-N8.

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), m: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), h: hematite (Fe_2O_3), c: óxido de calcio (CaO), I: Illita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), i: Illita deshidroxilada, ▲: moscovita deshidroxilada ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), ☆: Herschelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ★: Faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ♦: zeolita A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$).

En el cemento M1-N8 (Fig. 5.2.4 a) se puede apreciar la cristalización de las zeolitas faujasita ($\text{Si}/\text{Al} = 1.65$) y herschelita ($\text{Si}/\text{Al} = 2.00$). En el difractograma generado por el cemento FA-N8 únicamente se detecta la presencia de herschelita (Fig. 5.2.4 b). Estos resultados indican que la presencia de un 30 % de arcilla en el conglomerante de partida favorece la cristalización de faujasita lo cual, es coherente con el menor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados a partir del conglomerante M1 (ver Tabla 5.2.2).

Si se analiza ahora el difractograma generado por el cemento M2-N8 (Fig. 5.2.4 b), se observa la cristalización preferente de faujasita ($\text{Si}/\text{Al} = 1.65$) y junto con ésta cristaliza también zeolita A ($\text{Si}/\text{Al} = 1.00$), aunque en menor proporción. En este caso ya no se detecta

herschelita ($\text{Si}/\text{Al} = 2.00$) dado el menor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en este caso (ver Tabla 5.2.2). Estas mismas especies zeolíticas se detectan en el cemento M3-N8 (ver Fig. 5.2.4 c).

Cabe destacar que el grado de zeolitización del cemento M2-N8 es aparentemente superior al del cemento M3-N8. Las zeolitas, por cuestiones espaciales, cristalizan de manera preferente en los poros de la matriz cementante generada lo que favorece la obtención de matrices cementantes más compactas y por lo tanto, más resistentes. No obstante, un grado de zeolitización inadecuadamente alto da lugar a una caída de la resistencia a compresión [26]. El mayor grado de zeolitización del cemento M2-N8 frente al cemento M3-N8 también puede justificar, junto con las observaciones previamente realizadas, el hecho de que ambos cementos presenten una resistencia a compresión similar pese a que el cemento M2-N8 exhibe un mayor grado de reacción y un mayor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ver Tabla 5.2.2).

5.2.3.2 *Caracterización microestructural: FTIR*

Los espectros FTIR generados por los cementos alcalinos estudiados se recogen en la Figura 5.2.5. A modo de referencia, en dicha Figura se representan también los espectros FTIR de los conglomerantes de partida (Fig. 5.2.5 a) previamente discutidos en el Apartado 5.1.2 para el caso de las mezclas silicoaluminosas y en el Apartado 4A.2.3 para el caso de la ceniza volante.

Al comparar los espectros FTIR de los cementos estudiados con los espectros FTIR de las mezclas de partida, se pueden apreciar dos cambios fundamentales; por un lado, la señal de absorción característica de la vibración de los enlaces T—O ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) de las mezclas de partida, centrada en torno a 1100 cm^{-1} , aparece desplazada hacia frecuencias menores ($\nu \approx 1000\text{ cm}^{-1}$) para el caso de los cementos alcalinos. Este desplazamiento se asocia con la formación de gel N-A-S-H en el sistema [8-10, 33-35]. Por otro lado, en la región espectral comprendida entre $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ se detectan señales de pequeña intensidad que no aparecen en los espectros de los conglomerantes de partida. En esta región espectral aparecen las bandas características de las vibraciones “pseudolattice” de las unidades estructurales secundarias “SBU” (anillos, dobles o sencillos, con un número variable de eslabones

formados por tetraedros de silicio y aluminio) característicos de los aluminosilicatos con estructura tipo armazón (feldespatos y feldespatoides) y más concretamente, de las especies zeolíticas [36-38].

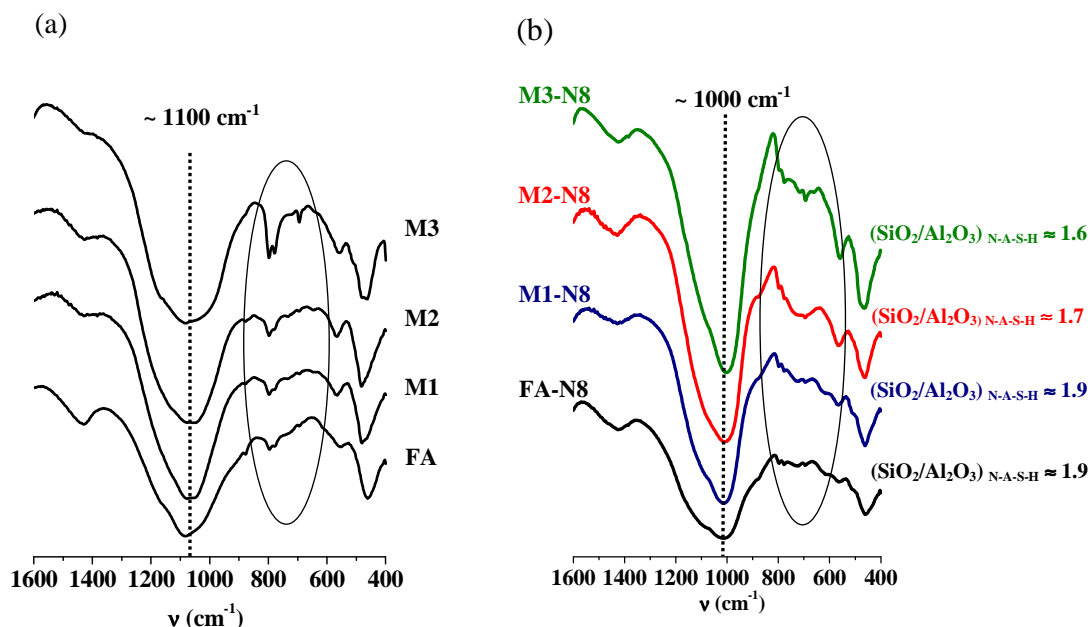


Fig. 5.2.5 Espectros FTIR generados por los cementos alcalinos FA-N8 (negro), M1-N8 (azul), M2-N8 (rojo) y M3-N8 (verde).

Nuevamente, con el objetivo de diferenciar con mayor claridad las bandas de absorción asociadas con las zeolitas presentes en cada sistema cementante, se registró el espectro FTIR generado por el residuo resultante de atacar a cada uno de los cementos obtenidos con una disolución de HCl 1:20. En la Figura 5.2.6 quedan recogidos los resultados obtenidos tras dicha operación. Los espectros denominados como “A” se corresponden con los espectros de los cementos alcalinos, los espectros denominados como “B” se corresponden con los espectros de los residuos obtenidos tras el ataque selectivo con HCl 1:20. Los espectros “C” son el resultado de restar los espectros “B” de los espectros “A”. En la Tabla 5.2.3 se recoge la posición y la asignación de las bandas de vibración detectadas.

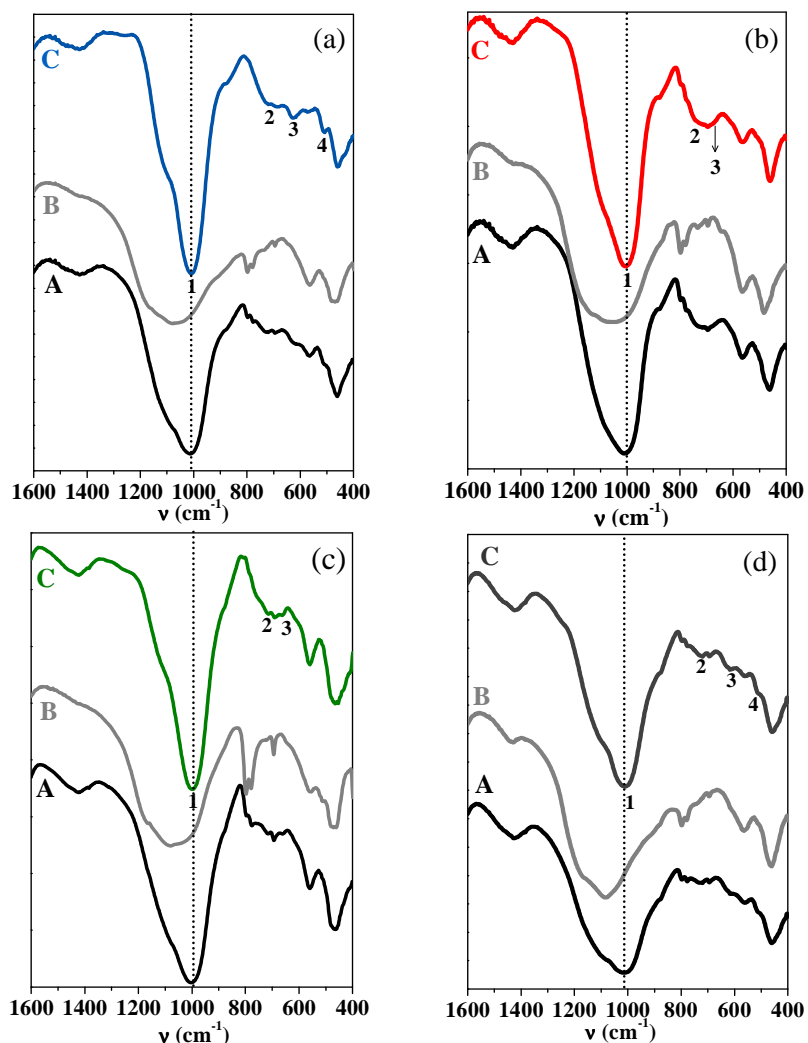


Fig. 5.2.6 (A) Espectros FTIR de los cementos (a) M1-N8, (b) M2-N8, (c) M3-N8 y (d) FA-N8. (B) Espectros correspondientes al residuo insoluble en HCl 1:20. (C) Espectros resultantes tras restar los espectros B de los espectros A (productos de reacción).

Tabla 5.2.3 Frecuencia de vibración y asignación de las bandas de absorción infrarroja asociadas con el gel N-A-S-H y las zeolitas de cada uno de los cementos estudiados.

BANDA	CEMENTO	ν (cm ⁻¹) Experimental	Asignación	ν (cm ⁻¹) Teórico
1	M1-N8	1008.8	ν_3 T—O (T= Si, Al)	≈ 1000.0
	M2-N8	1004.2		
	M3-N8	998.8		
	FA-N8	1012.3		
2	M1-N8	719.7	D4R/S4R	$\approx 700.0 - 740.0$
	M2-N8	721.0		
	M3-N8	714.7		
	FA-N8	729.8		
3	M1-N8	626.8	D6R/S6R	610-630
	M2-N8	675.1	Faujasita	660.0 – 670.0
	M3-N8	663.5		
	FA-N8	615.5	D6R/S6R	610-630
4	M1-N8	510.3	Herschelita	≈ 512.0
	FA-N8	514.6	Herschelite	

Analizando la frecuencia a la que aparece localizada la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O del gel N-A-S-H generado en cada sistema cementante (banda 1), se observa que la frecuencia a la que aparece dicha banda aumenta conforme aumenta el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H que precipita en cada cemento. Esta observación concuerda bien con los estudios previos realizados en torno a la caracterización del gel N-A-S-H mediante FTIR [29, 35, 39] y los resultados obtenidos tras cuantificar el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H) mediante ataque químico con HCl 1:20. La evolución de la frecuencia de la banda de tensión asimétrica de estos materiales en función del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H presente en cada cemento se representa en la Figura 5.2.7.

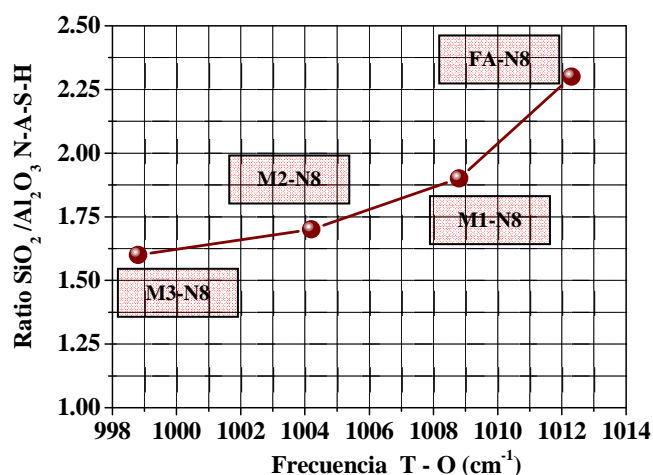


Fig. 5.2.7 Evolución de la frecuencia de vibración de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T = Si, Al) del gel N-A-S-H en función del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del mismo.

Como ya se comentó con anterioridad, los enlaces Al—O son más débiles que los enlaces Si—O, por lo que la energía necesaria para provocar su vibración es menor y por tanto, lo es también la frecuencia a la que aparece la banda de tensión asimétrica de dichos enlaces. En base a esta premisa, un mayor contenido de aluminio en el gel N-A-S-H o lo que es lo mismo, un mayor número de enlaces Al—O, dará como resultado bandas de absorción centradas a frecuencias ligeramente menores. De esta manera, la banda de tensión asimétrica del cemento FA-N8 aparece localizada a una frecuencia aproximada de 1012 cm^{-1} . Conforme disminuye el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H), la frecuencia de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O aparece desplazada hacia menores frecuencias. Así, la banda de vibración del cemento M1-N8 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ productos ≈ 1.9),

aparece centrada en torno a 1008 cm^{-1} . Un mayor contenido de arcilla blanca WC₇₅₀ en el conglomerante de partida (M2 – N8) implica una disminución del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H obtenido ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1.7$) y esta disminución, se ve reflejada en el espectro FTIR correspondiente con la aparición de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O (T = Si, Al) a una frecuencia ligeramente menor ($\nu \approx 1004\text{ cm}^{-1}$) que la del cemento producido a partir de la mezcla con menor contenido de arcilla blanca WC₇₅₀ (M1 – N8). Por último, esta misma banda aparece centrada en torno a 990 cm^{-1} para el caso del cemento M3-N8 en cuyo caso, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H) presenta un valor aproximado de 1.6.

Si se analiza la región espectral comprendida entre $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ de los espectros “C”, se detectan, ahora con más claridad, una serie de bandas de absorción. En los espectro FTIR de los cementos FA-N8 y M1-N8 se pueden diferenciar hasta 3 bandas de absorción centradas en torno a $720 - 730\text{ cm}^{-1}$, $615 - 625\text{ cm}^{-1}$ y $510 - 514\text{ cm}^{-1}$ (bandas 2, 3 y 4 del espectro C de la Fig. 5.2.6 a y d). Según la literatura [36-38, 40-44], la banda situada a mayor frecuencia (banda 2) es característica de la vibración de los anillos de cuatro eslabones, ya sean dobles o sencillos (D4R-S4R) y la banda centrada en torno a 627 cm^{-1} (banda 3) se asocia con la vibración de anillos dobles o sencillos de seis eslabones (D6R-S6R) de las zeolitas.

La banda de absorción registrada en torno a $510 - 514\text{ cm}^{-1}$ (banda 4) es característica de las zeolitas tipo chabacita [1, 36, 43-46]. Esta zeolita es isoestructural con la herschelita (chabacita sódica) cuya presencia en los cementos FA-N8 y M1-N8 fue previamente constatada mediante XRD (ver Apartado 5.2.3.1).

Al estudiar los espectros correspondientes a los cementos M2-N8 y M3-N8, se observa la aparición de una banda ancha y relativamente intensa ubicada entre $740 - 640\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Esta banda, que integra a su vez varias bandas de absorción solapadas entre si, es característica de zeolitas tipo faujasita [1, 43, 45, 47], zeolita detectada en ambos sistemas mediante XRD (ver Apartado 5.2.3.1). En dicha banda, se puede diferenciar un hombro situado a una frecuencia de 721 cm^{-1} para el caso del sistema M2-N8 y 714 cm^{-1} para el caso del cemento M3-N8 (banda 2, Fig. 5.2.6 b y c). Estas bandas se deben a la vibración de anillos de cuatro eslabones ya sean dobles o sencillos (D4R y/o S4R) [42, 44, 45].

El pequeño hombro centrado en torno a $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ en ambos espectros (banda 3) resulta algo más difícil de asignar ya que la frecuencia a la que aparece es anormalmente elevada para tratarse de anillos de 6 eslabones ($610\text{--}630\text{ cm}^{-1}$) y anormalmente baja para tratarse de anillos de 4 eslabones ($700\text{--}740\text{ cm}^{-1}$) [42, 44, 45]. Según la literatura consultada, y en base a la frecuencia relativamente elevada a la que aparece, es más posible que dicha banda se deba a la vibración de anillos de cuatro miembros (SBU presente tanto en la zeolita A (D4R) como en la faujasita (S4R)) [1, 43, 44, 47, 48]. De ser así, la desviación observada con respecto a las frecuencias teóricas podría deberse a ligeras variaciones composicionales de dichas zeolitas o incluso a la coexistencia de ambas. Mozgawa et al., en un estudio pormenorizado en relación a los espectros vibracionales de las estructuras tipo D4R y D6R, asocian la presencia de la banda de absorción centrada en 657 cm^{-1} con la vibración de tensión de los enlaces Al—O(H) para las zeolitas pertenecientes al grupo D4R con ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ (como es el caso de la zeolita A detectada en ambos sistemas) [44]. En base a la información recabada, es complicado establecer con exactitud a qué tipo de vibración se debe dicha banda. No obstante, la ausencia de esta señal en el espectro generado por el cemento MI-N8 sugiere que dicha banda tiene su origen en la zeolita A, puesto que en dicho cemento se detectó la presencia de faujasita pero no de zeolita A (ver Fig. 5.2.4).

5.2.3.3 *Caracterización nanoestructural: MAS NMR*

Tal y como se ha venido comentando a lo largo de esta memoria de tesis, la técnica de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de giro (MAS NMR) se ha convertido en una herramienta de incalculable utilidad en el estudio de los cementos activados alcalinamente y ha contribuido enormemente a su desarrollo ya que permite estudiar este tipo de materiales a nivel de la nanoescala a pesar del carácter amorfo del principal producto de reacción, el gel N-A-S-H. En cualquier caso y pese al carácter amorfo de este gel, los estudios realizados mediante esta técnica han evidenciado que el gel N-A-S-H presenta un cierto orden estructural al nivel de la nanoescala [20, 25, 49-51]. Por este motivo y con el propósito de ahondar más en el estudio del ordenamiento estructural de los geles obtenidos, se estudiaron los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al de los cementos investigados mediante esta técnica.

5.2.3.3 a) ^{27}Al MAS NMR

En la Figura 5.2.8, se presentan los espectros ^{27}Al generados por los cementos M1-N8, M2-N8 y M3-N8.

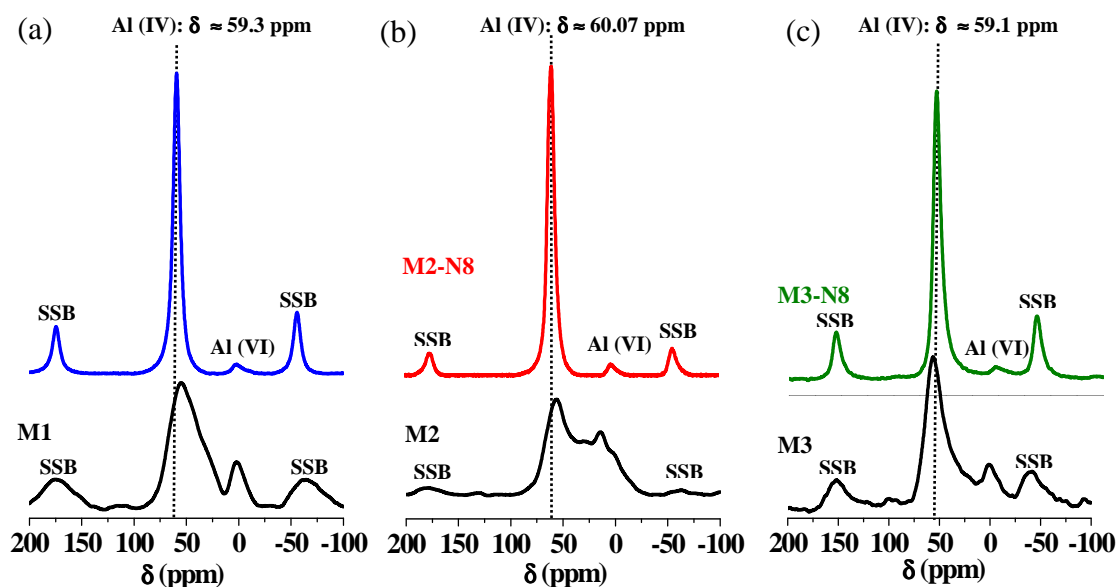


Fig. 5.2.8 Espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los cementos alcalinos (a) M1-N8, (b) M2-N8 y (c) M3-N8. A modo de referencia se presentan los espectros correspondientes a los conglomerantes de partida (espectros inferiores).

Los espectros obtenidos ponen de manifiesto que el aluminio presente en estos materiales se encuentra tetraédricamente coordinado puesto que todos los espectros presentan una señal de resonancia principal localizada en el intervalo $\delta_{\text{Teórico Al (IV)}} \approx [50 - 80]$ ppm. Más concretamente, dicha señal aparece centrada en torno a 59.3 ppm para el caso del cemento M1-N8 (Fig. 5.2.8 a), en torno a 60.07 ppm para el caso del cemento M2-N8 (Fig. 5.2.8 b) y en torno a 59.1 ppm para el caso del cemento M3-N8 (Fig. 5.2.8 c) [13-15]. El desplazamiento específico al que aparecen localizadas estas señales evidencia que los núcleos de aluminio se encuentran enlazados a cuatro tetraedros de sílice, q^4 (4Si) por compartición de oxígeno [16, 52].

El estrechamiento de la señal de resonancia principal de los espectros generados por los cementos investigados, así como el desplazamiento de la misma con respecto a la señal asociada con el aluminio Al(IV) presente en los conglomerantes correspondientes, evidencia

la formación del gel N-A-S-H como producto principal de reacción [49, 50, 53, 54]. Las ligeras variaciones observadas en la posición de la señal asociada con el Al (IV) de los productos de reacción puede tener su origen en ligeras variaciones de factores geométricos tales como los ángulos y distancias de enlaces y en el tipo de cationes en esferas de coordinación más alejadas [13, 52].

5.2.3.3 b) ^{29}Si MAS NMR

En la Figura 5.2.9 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR de los cementos alcalinos M1-N8, M2-N8 y M3-N8.

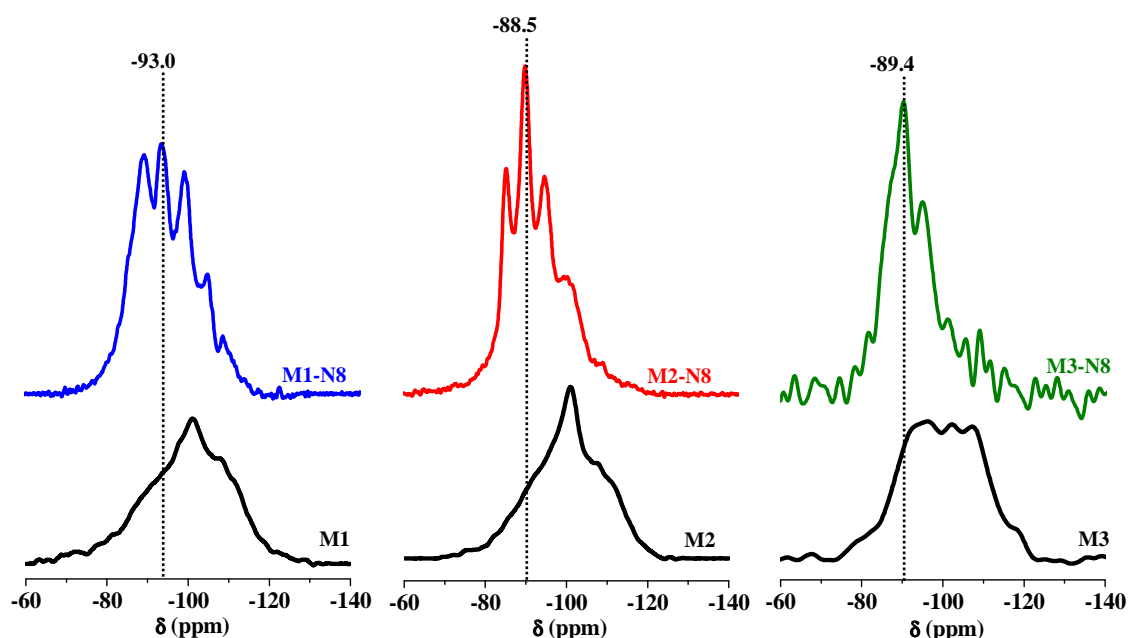


Fig. 5.2.9 Espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos alcalinos (a) M1-N8, (b) M2-N8 y (c) M3-N8. A modo de referencia se presentan los espectros correspondientes a los conglomerantes de partida M1, M2 y M3 (espectros negros).

Al comparar el perfil de los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos investigados con el perfil de los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los conglomerantes M1, M2 y M3 se observa que el centro de gravedad de los espectros generados por los cementos alcalinos M1-N8, M2-N8 y M3-N8 se posiciona en desplazamientos químicos menos negativos y por otro lado, en dichos espectros se pueden distinguir, con mayor o menor claridad, una serie de señales diferenciadas que no están presentes en los espectros generados por los conglomerantes de partida.

Con el fin de estudiar en detalle las particularidades del gel N-A-S-H que precipita en cada sistema en función del conglomerante de partida, los espectros obtenidos fueron deconvolucionados manteniendo el mismo criterio establecido en el Capítulo 4B de esta tesis doctoral (ver Apartado 4B.3.3.2). Los resultados obtenidos tras el proceso de deconvolución quedan reflejados en la Figura 5.2.10 y se resumen en la Tabla 5.2.4.

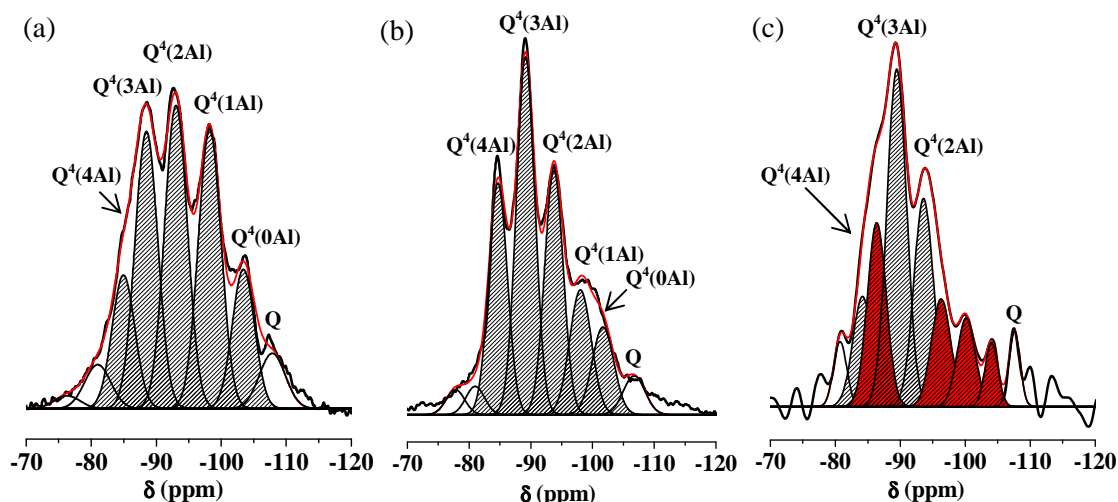


Fig. 5.2.10 Deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos alcalinos (a) M1-N8, (b) M2-N8 y (c) M3-N8. Leyenda: Q = Cuarzo.

Tabla 5.2.4 Resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos M1-N8, M2-N8 y M3-N8.

		Desplazamiento químico $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
MI-N8	- δ (ppm)	76.3	81.0	85.0	88.5	93.0	98.2	103.4	107.8	--
	(%) Área	1.2	4.0	10.6	22.1	24.1	22.2	10.8	5.0	--
M2-N8	- δ (ppm)	77.8	81.0	84.7	89.2	93.7	98.1	101.7	106.7	--
	(%) Área	2.1	2.4	19.6	30.3	20.7	12.3	8.7	3.9	--
M3-N8	- δ (ppm)	80.8	84.2	86.4	89.5	93.6	96.3	100.2	104.1	107.6
	(%) Área	3.8	9.5	15.4	29.3	19.1	9.3	7.2	3.7	3.7

De manera análoga a lo observado al estudiar los cementos alcalinos preparados a partir de la arcilla WC₇₅₀ y la ceniza volante FA mediante ^{29}Si MAS NMR (ver Capítulo 4B, Apartados 4B.3.3.2.1 y 4B.3.3.2.3), los espectros correspondientes a los cementos alcalinos M1-N8 y M2-N8 también exhiben un conjunto de señales diferenciadas localizadas en torno a -85.0 ppm, -89.0 ppm, -93.5 ppm, -98.0 ppm y -102.0/-104.0 ppm (Tabla 5.2.5). Las resonancias anteriormente mencionadas y recogidas en la Tabla 5.2.4 (señales 3, 4, 5, 6 y 7, respectivamente) pueden asignarse a núcleos de silicio Q⁴ rodeados por 4, 3, 2, 1 y 0 átomos

de aluminio respectivamente. Según los estudios realizados al respecto, los desplazamientos químicos a los que aparecen estas señales son indicativos de que los núcleos de silicio presentes en los productos de reacción generados mediante el proceso de activación alcalina están tetraédricamente coordinados con otros núcleos de aluminio o silicio formando unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl) [14, 15, 55] características del gel N-A-S-H y las zeolitas [20, 27, 29, 49, 51].

En los tres espectros analizados se detectan, además, una o dos señales (para el caso de los cementos M1-N8 y M2-N8) localizadas en torno a -77 ppm y -81 ppm aproximadamente. El menor apantallamiento de estas señales sugiere que los núcleos de silicio que las originan presentan un grado de polimerización inferior a cuatro y por lo tanto [14, 15], estas señales podrían tener su origen en una pequeña fracción de material de partida hidrolizado pero que todavía no ha alcanzado el tamaño necesario como para precipitar en forma de gel o en el material de partida que no ha reaccionado.

La señal localizada en torno a -107 ppm aproximadamente es característica del cuarzo [14, 15, 56], fase cristalina detectada previamente mediante XRD en todos los cementos obtenidos (ver Fig. 5.2.4).

La deconvolución de estos espectros revela que el área correspondiente a cada una de las señales originadas por los distintos entornos químicos del silicio en los productos de reacción varía en función del conglomerante de partida de manera que para el caso del cemento con un mayor contenido vítreo, M1-N8 (ver Fig. 5.2.10 a y Tabla 5.2.4), predominan las señales asignadas a los núcleos de silicio del tipo Q^4 (2Al) y Q^4 (1Al). Para el caso del cemento M2-N8 (menor contenido de vidrio) predomina la señal atribuida a unidades estructurales de sílice Q^4 (3Al) (ver Fig. 5.2.10 b y Tabla 5.2.4).

La interpretación del espectro generado por el cemento alcalino M3-N8 resulta más complicada. En este caso, la diferenciación de las señales asociadas con los productos de reacción, principalmente gel N-A-S-H, no es tan evidente como en el caso de los cementos anteriormente discutidos ya que las señales deconvolucionadas no presentan, necesariamente, una separación de 4-5 ppm (ver Fig. 5.2.10 c, Tabla 5.2.4). De manera análoga a lo que

sucedía al estudiar la arcilla RC₇₅₀ mediante ²⁹Si MAS NMR (ver Capítulo 4B, Apartado 4B.3.3.2.1), el grado de reacción de este cemento es moderado, lo que implica que la contribución del material de partida que no ha reaccionado al espectro es importante (ver Tabla 5.2.2). Tentativamente, las señales localizadas en torno a -84.2 ppm, -89.5 ppm y -93.6 ppm podrían asociarse con núcleos de silicio del tipo Q⁴ (4Al), Q⁴ (3Al) y Q⁴ (2Al). En este caso, dada la mayor contribución del material de partida que no ha reaccionado, no se consideró oportuno cuantificar el ratio SiO₂/Al₂O₃ de los productos de reacción a partir de los resultados obtenidos mediante la deconvolución de este espectro.

En función del área asignada a cada señal y mediante la ecuación propuesta para el cálculo del ratio Si/Al de zeolitas [14] (ver Ecuación 5.2.1) se calculó el ratio Si/Al de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H) de los cementos alcalinos M1-N8 y M2-N8. El ratio Si/Al (molar) calculado mediante MAS NMR, se expresa igualmente como el ratio SiO₂/Al₂O₃ (% en peso de óxidos) con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos con los valores de los ratios SiO₂/Al₂O₃ (% en peso de óxidos) determinados mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla 5.2.5.

Ecuación 5.2.1

$$\text{Si/Al}_{\text{NMR}} = \sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})} / \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}$$

Tabla 5.2.5 Ratios SiO₂/Al₂O₃ (% en peso de óxidos) del gel N-A-S-H presente en los cementos alcalinos M1-N8 y M2-N8 calculados mediante MAS NMR ataque químico selectivo con HCl 1:20.

Cemento Alcalino	Si/Al _{NMR}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ _{NMR}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ _{HCl}
M1-N8	2.0	2.3	1.9
M2-N8	1.6	1.9	1.7

Tal y como reflejan los resultados recogidos en la Tabla 5.2.5, el ratio SiO₂/Al₂O₃ estimado mediante MAS NMR es sensiblemente superior al calculado mediante ataque químico selectivo con HCl lo cual, puede ser debido a la contribución al espectro de la fracción de material de partida que no ha reaccionado. No obstante, mediante ambos procedimientos queda patente que los productos de reacción generados en el sistema cementante M1-N8 presentan un mayor ratio Si/Al que los productos de reacción obtenidos en el sistema cementante M2-N8.

5.3 EFECTO DEL RATIO “DISOLUCIÓN ALCALINA/CONGLOMERANTE” (“S/B”) EN LA NATURALEZA Y PROPIEDADES DEL GEL N-A-S-H

A lo largo de esta memoria de tesis se ha puesto de manifiesto que, factores tales como el porcentaje de fase reactiva, la naturaleza amorfa o vítrea de la misma, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de los materiales de partida o incluso el grado de zeolitización de los cementos obtenidos, juegan un papel determinante en el desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos estudiados. No obstante, existe un factor que presenta una especial incidencia en el las propiedades mecánicas de los cementos en general, que es el ratio agua/cemento empleado en la preparación de los mismos (o disolución alcalina/conglomerante “S/B” para el caso de los cementos alcalinos) y que en el caso de los sistemas activados alcalinamente tiene efectos muy importantes, no solo en el desarrollo físico de la estructura porosa, sino en la propia composición de la matriz cementante que se forma.

El efecto que induce la relación “agua/cemento” o “w/c” en el desarrollo de materiales con propiedades mecánico-resistentes a partir de cemento Pórtland ha sido abordado por múltiples autores [22, 23, 57-59].

El agua, es el medio conductor de las reacciones que tienen lugar durante la hidratación del cemento Pórtland por lo que un contenido deficitario de agua en el sistema provoca un progreso inadecuado de dichas reacciones y por tanto, merma las propiedades finales de los cementos obtenidos. Además, si el contenido de agua es excesivamente bajo, la trabajabilidad de las pastas no es la adecuada y se dificulta enormemente la mezcla homogénea entre el conglomerante y el agua o disolución. Por el contrario, el exceso de agua durante el amasado da lugar a microestructuras muy porosas y por lo tanto menos resistentes y durables. Esto es debido a que parte del agua empleada se evapora durante el proceso de curado dando lugar a poros en la estructura endurecida.

Los autores Odler y Röbler, constataron tras un estudio pormenorizado en relación a la influencia del ratio “w/c”, que dicho factor no solo influye en las propiedades físicas de los cementos con base Pórtland sino que también condiciona la composición del gel C-S-H producido durante la hidratación del mismo [57], es decir, la elección de un ratio “w/c” u otro influye en el ratio “C/S” (calcio/silicio) del gel C-S-H y en la cantidad de agua que forma parte del mismo. Tanto el ratio “C/S” del gel C-S-H como la cantidad de agua que forma parte de dicha fase aumentan conforme aumenta el ratio “w/c”. Por el contrario, para ratios “w/c” demasiado bajos, se forman fases hidratadas con menor contenido de agua y menores ratios “C/S” [57].

El extenso trabajo llevado a cabo en torno al efecto que induce el ratio “w/c” en las propiedades físicas de los cementos con base Pórtland podría inicialmente extrapolarse al campo de los cementos alcalinos de modo que se puede avanzar que un mayor contenido de disolución alcalina y por tanto, un mayor contenido de agua en el sistema, dará lugar a materiales más porosos y por tanto, menos resistentes y durables. Esta extrapolación inicial ha sido constatada en algunas investigaciones al respecto [24, 60], sin embargo, el modo en que dicho factor influye en la naturaleza de los productos de reacción (nanoestructura y composición) no ha sido hasta ahora abordado en profundidad. A este respecto, hay que tener presente que, para una concentración de hidróxido alcalino constante (ya sea sódico o potásico), al aumentar la relación “disolución alcalina/conglomerante” no solo se incrementa el contenido de agua en el sistema, sino que también aumenta, en términos absolutos, el contenido de álcalis y la cantidad de iones OH⁻.

Por este motivo, en esta memoria de tesis, se consideró oportuno realizar un estudio pormenorizado en relación al efecto que induce la variación de la relación “disolución alcalina/conglomerante” o ratio “S/B” no solo sobre las propiedades físicas de los cementos alcalinos, sino también sobre la nanoestructura y composición de los productos de reacción obtenidos durante dicho proceso.

Para llevar a cabo dicho estudio se seleccionaron como materiales de partida las mezclas M1 y M2, compuestas por arcilla blanca deshidroxilada WC₇₅₀ y ceniza volante (FA) en proporciones 30:70 y 70:30 en peso, respectivamente (ver Tabla 5.1.1 y 5.1.2). Como

activadores alcalinos se emplearon dos disoluciones: hidróxido sódico 8M (N8) y una disolución compuesta por hidróxido sódico 8M y silicato sódico en relación 85:15 en peso respectivamente (N8W15). En la Tabla 5.3.1 se recoge la composición, en forma de óxidos, de las disoluciones alcalinas empleadas así como la concentración de OH⁻ determinada mediante valoración ácido base y la densidad de cada una de estas disoluciones determinada mediante el empleo de un densímetro. La composición química del silicato sódico empleado se determinó mediante ICP empleando el equipo descrito previamente en el Capítulo 3.

Tabla 5.3.1 Características de las disoluciones alcalinas.

Disolución alcalina	Óxidos (p/p %)			SiO ₂ /Na ₂ O Disolución	[OH] M ^(b)	ρ ^(c) (g/cm ³)
	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O			
N8 (NaOH 8M)	19.5	--	80.5	0.0	7.90	1.272
N8W15 (85% NaOH 8M + 15%Wg)	18.0	4.2	77.8	0.23	7.05	1.288
Wg (silicato sódico)^(a)	9.1	28.3	62.6	3.1	--	1.360

(a): Medidas realizadas mediante ICP.

(b): Concentraciones determinadas mediante valoración ácido-base con HCl 5N (Panreac S.A.).

(c): Densidades registradas mediante el empleo de densímetros.

Las pastas fueron preparadas mezclando cada uno de los conglomerantes estudiados (M1 y M2) con cada una de las disoluciones empleadas con distintos ratios “S/B”. El conglomerante M1 fue activado empleando relaciones “S/B” de 0.50, 0.75 y 1.25 (en peso). Para el caso de la mezcla M2, la relación “S/B”= 0.50 no pudo ser estudiada puesto que el mayor contenido de arcilla blanca deshidroxilada en este material provoca un incremento de la demanda de líquido necesario para alcanzar una trabajabilidad adecuada. Por este motivo, el conglomerante M2 fue activado alcalinamente con relaciones “S/B”= 0.75 y “S/B”= 1.25. En relación a este punto es importante recordar que los ratios “S/B” más bajos empleados en este estudio se corresponden con los establecidos en el Apartado 5.2 (ver Tabla 5.2.1) y son aquellos que otorgan a las pastas resultantes una trabajabilidad adecuada. Ratios “S/B” inferiores no permiten el correcto amasado de las mismas.

Con las pastas obtenidas se elaboraron probetas prismáticas de 1 x 1 x 6 cm³, las cuales, fueron curadas durante 20 horas a 85 °C y humedad relativa superior al 90 % con el propósito

de impedir, o al menos minimizar, la carbonatación de las pastas [21]. Los cementos obtenidos fueron sometidos a los correspondientes ensayos mecánicos inmediatamente después del proceso de curado y posteriormente, fueron congelados con acetona/etanol con el fin de detener las reacciones de activación. Todos los cementos alcalinos elaborados fueron minuciosamente caracterizados mediante XRD, FTIR y MAS NMR. Así mismo, se determinó el grado de reacción de cada cemento mediante ataque selectivo con una disolución de HCl 1:20 (v/v) [25].

5.3.1 RESISTENCIA MECÁNICA Y GRADO DE REACCIÓN

En las Figuras 5.3.1 y 5.3.2 se presentan, respectivamente, las resistencias mecánicas a compresión y el grado de reacción que presenta cada uno de los cementos estudiados en función del ratio “S/B” y del activador alcalino empleado.

Los valores de resistencia a compresión obtenidos (Fig. 5.3.1) muestran que, por norma general, a medida que aumenta la cantidad de disolución alcalina empleada, disminuye la resistencia a compresión de los cementos obtenidos. Como se ha mencionado con anterioridad, es de sobra conocido que un exceso de líquido en las pastas se traduce en la obtención de matrices cementantes más porosas y por lo tanto, menos resistentes [22-24, 57-60].

En relación al activador alcalino empleado cabe destacar que, cuando no existe exceso de líquido en el sistema, o lo que es lo mismo, cuando el ratio “S/B” empleado es aquel que dota a la pasta de una consistencia adecuada (0.5 para el caso del conglomerante M1 y 0.75 para el caso del conglomerante M2), la resistencia a compresión es superior en ausencia de silicato sódico. Por el contrario, al trabajar con un exceso de activador alcalino (ratio “S/B” superior al que demanda el conglomerante), la resistencia a compresión es superior en presencia de silicato sódico.

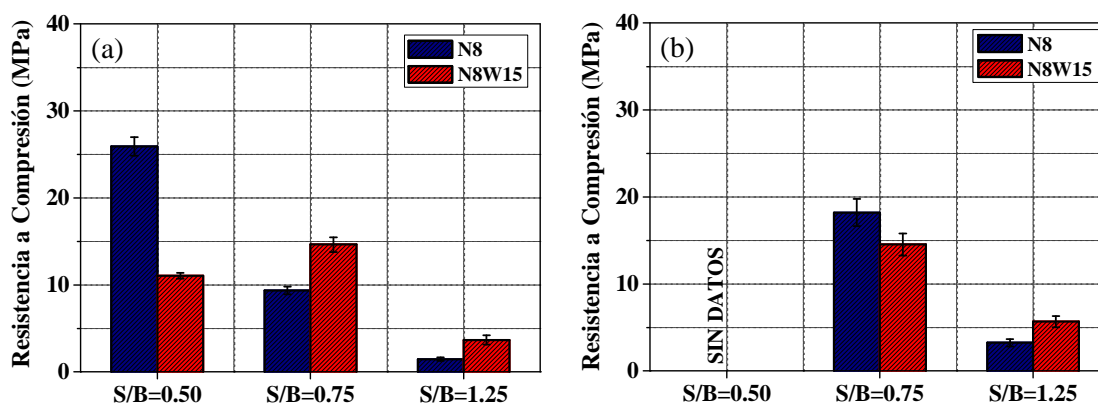


Fig. 5.3.1 Resistencia a compresión (en mega pascales (MPa)) que desarrollan los cementos producidos a partir de los conglomerantes (a) M1 y (b) M2 en función del ratio “S/B” empleado.

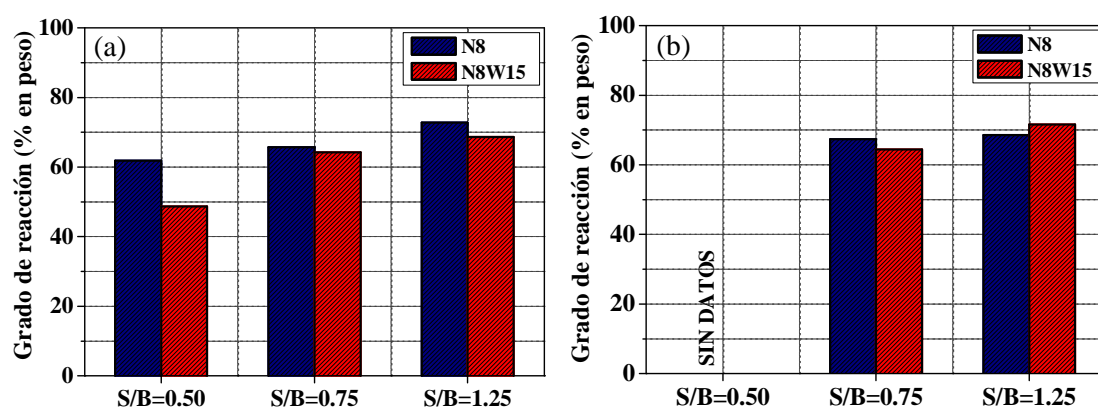


Fig. 5.3.2 Grado de reacción (% en peso de cemento) de los cementos producidos a partir de los conglomerantes (a) M1 y (b) M2 en función del ratio “S/B” empleado.

El hecho de que, para un ratio “S/B” óptimo, la resistencia a compresión sea inferior en presencia de silicato sódico resulta inicialmente contradictorio con los estudios realizados hasta el momento, estudios en los que se constató que la presencia de una pequeña cantidad de sílice soluble en el activador alcalino (en forma monomérica y dimérica) favorece el desarrollo de una matriz cementante más compacta y por tanto más resistente desde cortas edades [28, 35, 61-63]. No obstante, en este caso particular, la sustitución de un 15 % de hidróxido sódico por silicato sódico conlleva una disminución de la concentración de iones OH^- en la disolución alcalina. Dicho con otras palabras, la incorporación de silicato sódico, para una concentración de NaOH constante, provoca una disminución de la basicidad de la disolución activadora. Tras valorar ambas disoluciones con una disolución de HCl 5N (Tabla 5.3.1) se constató que la incorporación de un 15 % de silicato sódico en el activador alcalino

implica una bajada de cerca de una unidad en la concentración de iones OH^- . La menor basicidad del activador N8W15 con respecto a la disolución N8 podría justificar, por lo tanto las menores resistencias a compresión registradas al emplear dicho activador puesto que la disolución de los aluminosilicatos de partida se puede ver ralentizada.

Al aumentar la relación “activador alcalino/conglomerante”, aumenta la cantidad de iones OH^- en el sistema. Este aumento de iones OH^- parece compensar, al menos en parte, la menor basicidad del activador N8W15, de ahí que la resistencia a compresión de los cementos preparados con exceso de activador alcalino exhiban una mayor resistencia a compresión en presencia de silicato sódico.

En la Figura 5.3.2 se compara el grado de reacción de cada uno de los cementos elaborados en función del ratio “S/B” empleado. Los resultados obtenidos revelan que, por norma general, al aumentar el ratio “S/B” y por lo tanto, el contenido de iones OH^- en el sistema, aumenta el grado de reacción.

Tal y como se ha comentado en varias ocasiones, un mayor grado de reacción incide positivamente en la resistencia a compresión de los cementos obtenidos aunque, en este caso, un mayor grado de reacción no se corresponde, necesariamente, con una mayor resistencia a compresión. Muy probablemente esto es debido a que un mayor grado de reacción no compensa el exceso de líquido empleado y la consecuente pérdida de compacidad que cabe esperar en estos sistemas [24, 60]. Por otro lado, a lo largo de esta memoria de tesis se ha podido comprobar que la composición de los productos de reacción juega un papel determinante en el desarrollo mecánico-resistente de los cementos alcalinos. En base a los resultados obtenidos, la disminución de la resistencia a compresión observada también podría deberse a una modificación composicional de los productos de reacción como consecuencia de un incremento de la cantidad de líquido en el sistema.

Por último destacar que, en casi la totalidad de los sistemas cementantes estudiados, el grado de reacción es ligeramente inferior en presencia de silicato sódico. Esta observación es coherente con las resistencias a compresión que desarrollan los cementos estudiados y con las justificaciones realizadas al respecto.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA: XRD

En la Figura 5.3.3 se presentan los difractogramas registrados para cada uno de los cementos alcalinos elaborados a partir de los conglomerantes M1 y M2 respectivamente en función del ratio “S/B” y del activador alcalino empleado.

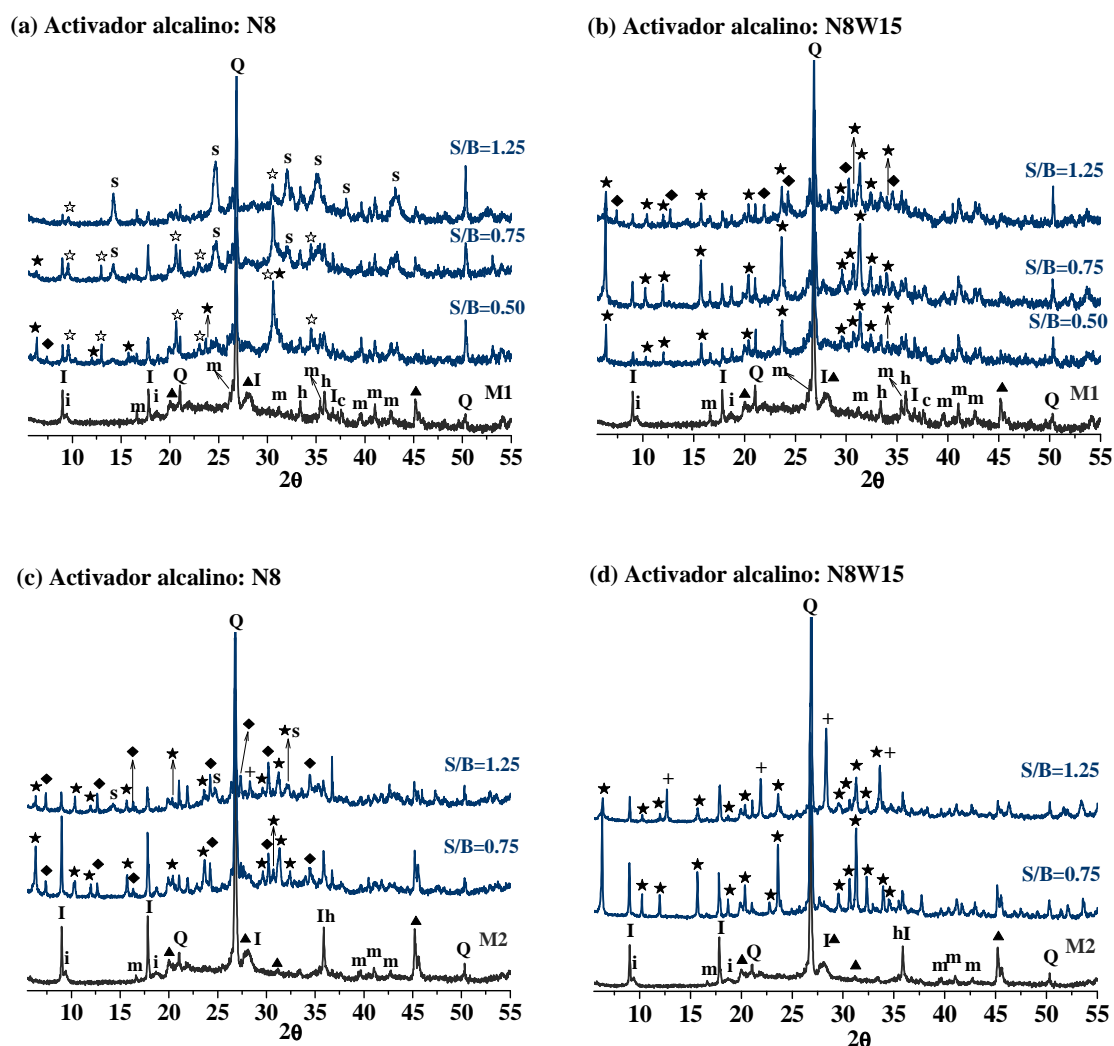


Fig. 5.3.3 Difractogramas generados por los cementos obtenidos a partir del conglomerante (a y b) M1 y del conglomerante (c y d) M2 en función del ratio “S/B” y del activador alcalino empleado. Los difractogramas negros se corresponden con aquellos generados por los conglomerantes de partida.

Leyenda: : Q: Cuarzo (SiO_2), m: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), h: hematite (Fe_2O_3), I: Illita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), i: Illita deshidroxilada, c: óxido de calcio (CaO), ▲: moscovita deshidroxilada ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), ☆: Herschelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ★: Faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ♦: zeolita A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$), +: zeolita P ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), s: sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Analizando en detalle los difractogramas obtenidos se observa que la naturaleza de las especies zeolíticas que cristalizan en cada uno de los sistemas cementantes estudiados varía sustancialmente en función del ratio “disolución alcalina/conglomerante”, para un conglomerante y activador alcalino constante. Más concretamente, se puede apreciar que el aumento del ratio “S/B” favorece la formación de zeolitas con un menor ratio Si/Al. Así, en el cemento alcalino generado a partir del conglomerante M1 con la disolución N8 y un ratio “S/B” = 0.5, se detecta la cristalización de herschelita (Si/Al = 2) y faujasita (Si/Al = 1.65). Al aumentar el ratio “S/B” empleado, se favorece la cristalización de sodalita (Si/Al = 1.00) en detrimento de la cristalización de las zeolitas herchelita y faujasita.

Lo mismo ocurre para el caso de los cementos obtenidos a partir del conglomerante M2 aunque en este caso, al aumentar el ratio “S/B” empleado se favorece la cristalización de la zeolita A (Si/Al = 1.00) frente a la cristalización de faujasita.

Si ahora se comparan los difractogramas correspondientes a los cementos obtenidos empleando hidróxido sódico 8M (Fig. 5.3.3 a y c) con aquellos obtenidos en presencia de una pequeña cantidad de silicato sódico (Fig. 5.3.3 b y d) se observa un aparente incremento del grado de zeolitización global del sistema lo que está de acuerdo con estudios previos al respecto [28]. En este caso, la naturaleza de las zeolitas también varía en función del ratio “S/B”; la tendencia observada en los sistemas cementantes producidos con el activador N8 no es tan marcada al emplear el activador alcalino N8W15.

Aunque mediante difracción de rayos X no se puede extraer información directa en relación a los cambios que experimentan el gel N-A-S-H obtenido como consecuencia de variar el ratio “disolución alcalina/conglomerante” empleado, las modificaciones observadas en torno a la estabilidad de unas zeolitas u otras puede aportar cierta información en torno a la naturaleza del gel precipitado ya que el gel N-A-S-H es considerado un precursor zeolítico [26, 64]. En base a esta premisa, todo parece indicar que conforme aumenta el ratio “S/B”, el ratio Si/Al del gel N-A-S-H obtenido tiende a disminuir.

La tendencia observada hacia la cristalización de zeolitas con menor ratio Si/Al conforme aumenta el contenido de activador alcalino en el sistema podría explicarse en base al carácter hidrofílico/hidrofóbico del aluminio y del silicio respectivamente y posiblemente, en base a la cantidad de cationes Na^+ disponibles en cada sistema. Al aumentar la cantidad de disolución alcalina empleada, se incrementa el contenido de agua y de cationes Na^+ en el sistema. Según la bibliografía [65-68], las moléculas adsorbidas en las cavidades de las zeolitas (moléculas “huésped”) estabilizan las estructuras zeolíticas al disminuir el potencial químico de las mismas. Se sabe también que, debido a la mayor hidrofilia del aluminio, las zeolitas ricas en aluminio presentan mayor afinidad por el agua (elevados calores de hidratación). En base a esto, no parece inoportuno pensar que una mayor cantidad de activador alcalino, y por lo tanto, un mayor contenido en agua (ver Tabla 5.3.1), podría favorecer que el sistema tendiese a presentar un menor ratio Si/Al por razones de estabilidad termodinámica.

Así mismo, un mayor contenido de aluminio en los productos de reacción requeriría un mayor contenido de álcalis (compensan la carga negativa generada como consecuencia de la coordinación tetraédrica del aluminio). Puesto que al aumentar la cantidad de activador alcalino aumentamos a su vez el contenido de álcalis en el medio, se podría pensar que este factor se suma al efecto que supone un mayor contenido en agua, haciendo que los sistemas así preparados tiendan a presentar menores ratios Si/Al según aumenta el ratio “disolución alcalina/material cementante”.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: FTIR

Tal y como se comentó en el Epígrafe anterior, todo parece apuntar a que los productos de reacción presentes en los sistemas cementantes estudiados tienden a presentar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximos a la unidad conforme aumenta la relación “activador alcalino/conglomerante” empleada. Esta primera aproximación se realizó en base a la naturaleza de las zeolitas que cristalizan en cada sistema. Con el fin de contrastar esta observación, se estudió cada uno de los cementos obtenidos mediante FTIR. En múltiples trabajos se ha constatado que la frecuencia a la que aparece la banda de tensión asimétrica asociada con la vibración de los enlaces T—O (T = Si, Al) depende del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del

material estudiado de manera que, la frecuencia a la que aparece dicha banda disminuye a medida que disminuye el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o aumenta el número de enlaces Al—O [29, 35, 39]. Por este motivo, el estudio de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O del gel N-A-S-H puede resultar de enorme utilidad a la hora de estudiar en mayor detalle los cambios composicionales y estructurales que experimenta dicha fase en función del ratio “S/B”.

Al igual que en el Apartado 5.2.3.2, se consideró interesante registrar el espectro generado por el residuo insoluble en HCl 1:20 que, como se ha comentado en varias ocasiones, refleja la contribución de las fases que no han reaccionado durante el proceso de activación alcalina [25]. En las Figuras 5.3.4 y 5.3.5 se presentan los espectros FTIR de los cementos estudiados en función del conglomerante de partida, del ratio “S/B” y del activador alcalino empleado. En la Tabla 5.3.2 se recoge la frecuencia a la que aparece la banda de tensión asimétrica de los enlaces T—O ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) de cada uno de los sistemas cementantes investigados.

En este caso, el estudio mediante FTIR se centra únicamente en la banda de tensión asimétrica T—O del gel N-A-S-H. Los valores de la frecuencia a la que aparece la banda de tensión asimétrica generada por los enlaces T—O ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) del gel N-A-S-H (mayoritariamente) obtenido en función del ratio “S/B” empleado, quedan recogidos en la Tabla 5.3.2.

Las frecuencias recogidas en la Tabla 5.3.2 muestran que conforme aumenta la cantidad de disolución alcalina en el sistema, disminuye la frecuencia a la que aparece la banda de tensión asimétrica T—O . Este desplazamiento hacia menores frecuencias se puede asociar con la obtención de geles N-A-S-H con un menor ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lo cual, se corresponde bien con la hipótesis planteada a partir de los resultados obtenidos mediante XRD. Esta observación es importante en lo referente al desarrollo mecánico de los cementos alcalinos ya que, como se ha comprobado en los Apartados anteriores y de acuerdo con los trabajos realizados al respecto [39, 61, 63], el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel N-A-S-H juega un papel determinante en el desarrollo mecánico-resistente de los cementos alcalinos. Pese a que la pérdida de compacidad generada como consecuencia del exceso de activador alcalino empleado es la principal responsable de la caída de las resistencias a compresión que experimentan estos materiales al aumentar el ratio “S/B”, un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inadecuadamente bajo también contribuye negativamente al desarrollo mecánico de estos materiales.

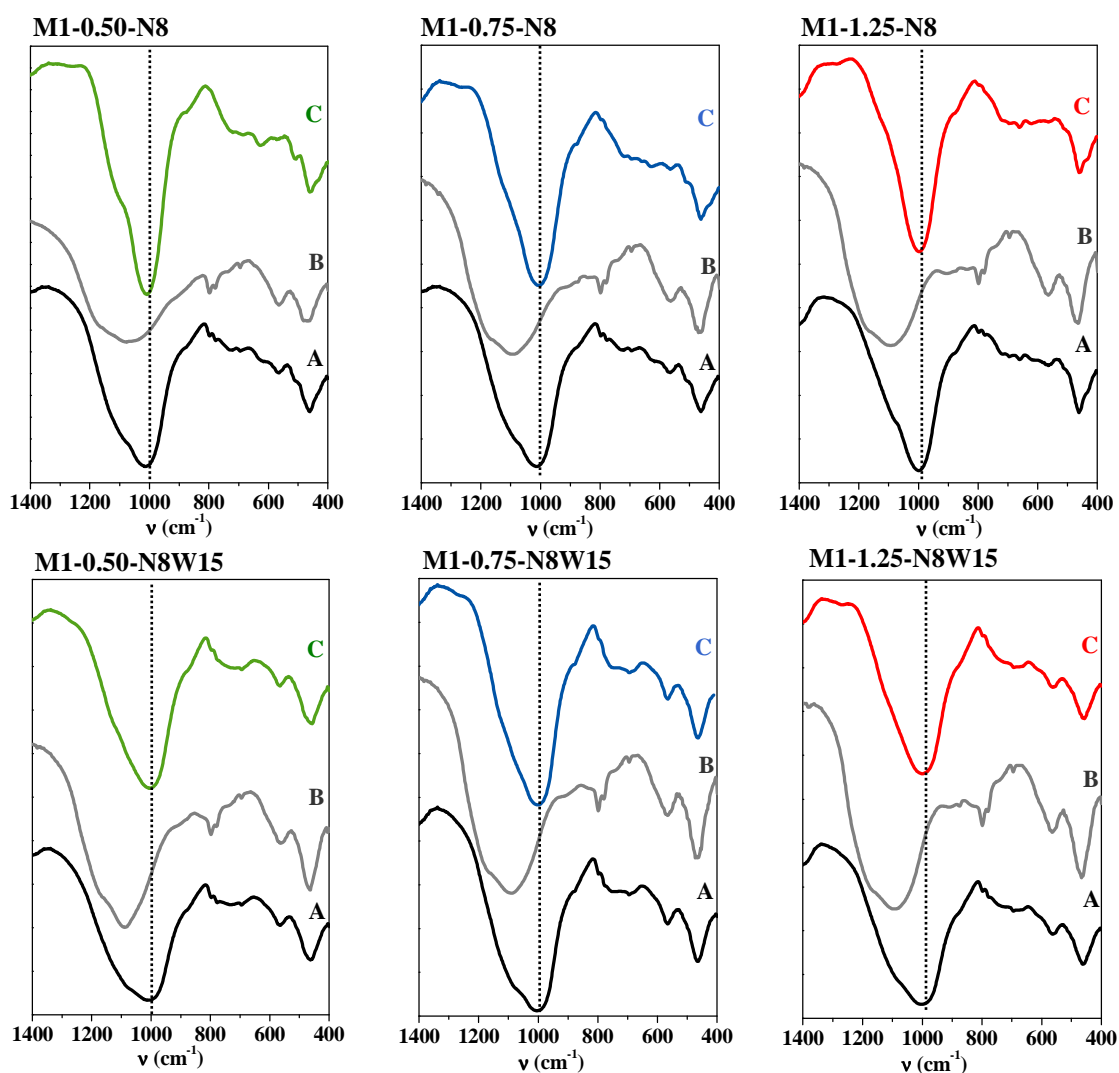


Fig. 5.3.4 Espectros FTIR de los cementos obtenidos a partir del conglomerante M1 activado alcalinamente con las disoluciones N8 y N8W15 y ratios S/B iguales a 0.50, 0.75 y 1.25. **Leyenda:** A: Cemento alcalino, B: Residuo insoluble en HCl 1:20, C (A-B): Productos de reacción

Tabla 5.3.2 Frecuencia (cm^{-1}) a la que aparece la banda de tensión asimétrica T—O ($T = \text{Si}, \text{Al}$) generada por cada uno de los cementos obtenidos en función del ratio “S/B” empleado.

CEMENTO	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{) T—O}$
M1-0.50-N8	1008.8
M1-0.75-N8	1007.9
M1-1.25-N8	997.4
M1-0.50-N8W15	1004.6
M1-0.75-N8W15	1001.0
M1-1.25-N8W15	1000.5
M2-0.75-N8	1004.9
M2-1.25-N8	1001.7
M2-0.75-N8W15	1004.2
M2-1.25-N8W15	996.2

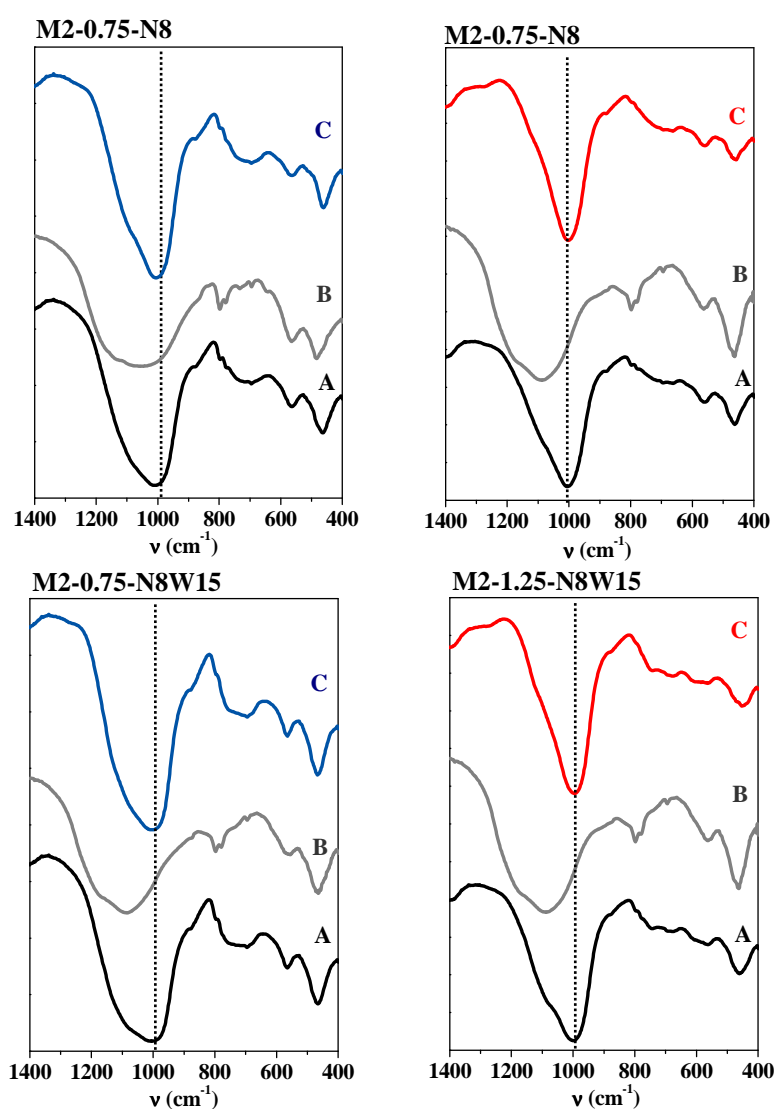


Fig. 5.3.5 Espectros FTIR de los cementos obtenidos a partir del conglomerante M2 activado alcalinamente con las disoluciones N8 y N8W15 y ratios S/B iguales a 0.50, 0.75 y 1.25.

5.3.4 CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL: MAS NMR

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras caracterizar los cementos estudiados a nivel nanoestructural mediante resonancia magnética nuclear con el fin de conocer como influye el ratio “S/B” en el entorno directo (ordenamiento atómico) de los átomos de silicio y aluminio

5.3.3.4 a) ^{27}Al MAS NMR

En las Figuras 5.3.6 y 5.3.7 se presentan los espectros ^{27}Al MAS NMR de los cementos estudiados. En la Tabla 5.3.3 quedan recogidos los desplazamientos químicos (ppm) a los que aparecen localizadas las señales registradas.

Los espectros ^{27}Al MAS NMR representados en las Figuras 5.3.6 y 5.3.7 revelan que el aluminio presente en los productos de reacción generados tras la activación alcalina de los conglomerantes M1 (Fig. 5.3.6) y M2 (Fig. 5.3.7) está en coordinación tetraédrica. [13-15]. Por otro lado, el perfil agudo y bien definido de los espectros obtenidos es indicativo de que el grado de reacción de los cementos estudiados es relativamente alto. No obstante, no se puede descartar la contribución del Al (IV) presente en los materiales de partida que no han reaccionado durante el proceso de activación alcalina aunque, dada la agudeza de las señales obtenidas, esta contribución podría considerarse minoritaria.

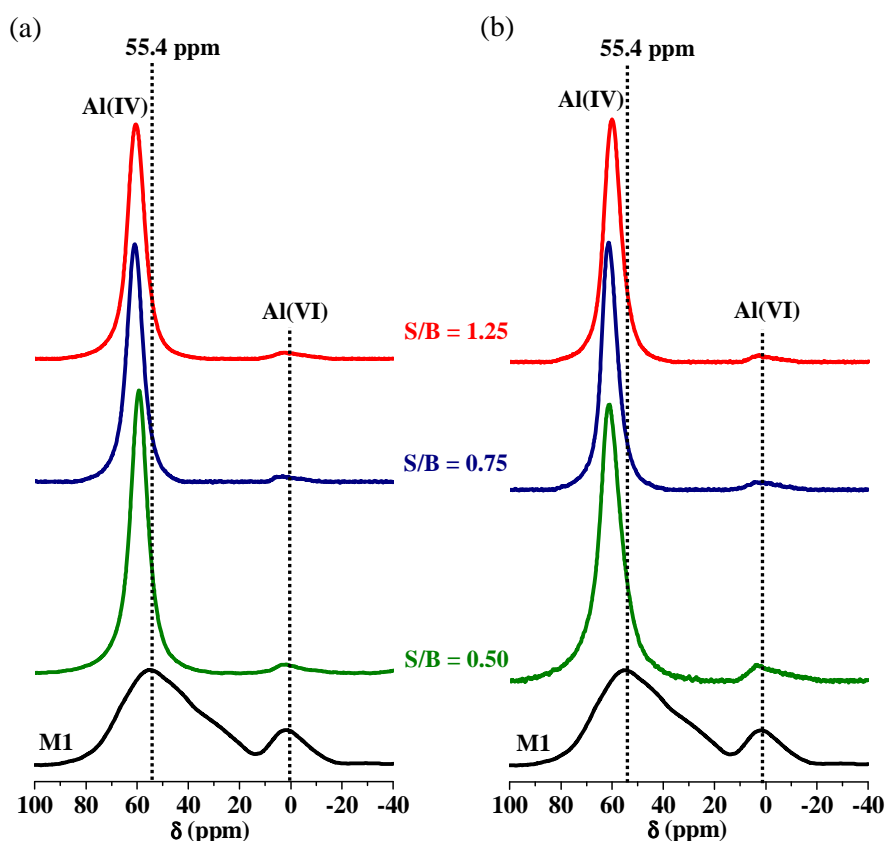


Fig. 5.3.6 Espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los cementos producidos a partir del conglomerante M1 en función del ratio "S/B" y del activador alcalino empleado: (a) N8 y (b) N8W15.

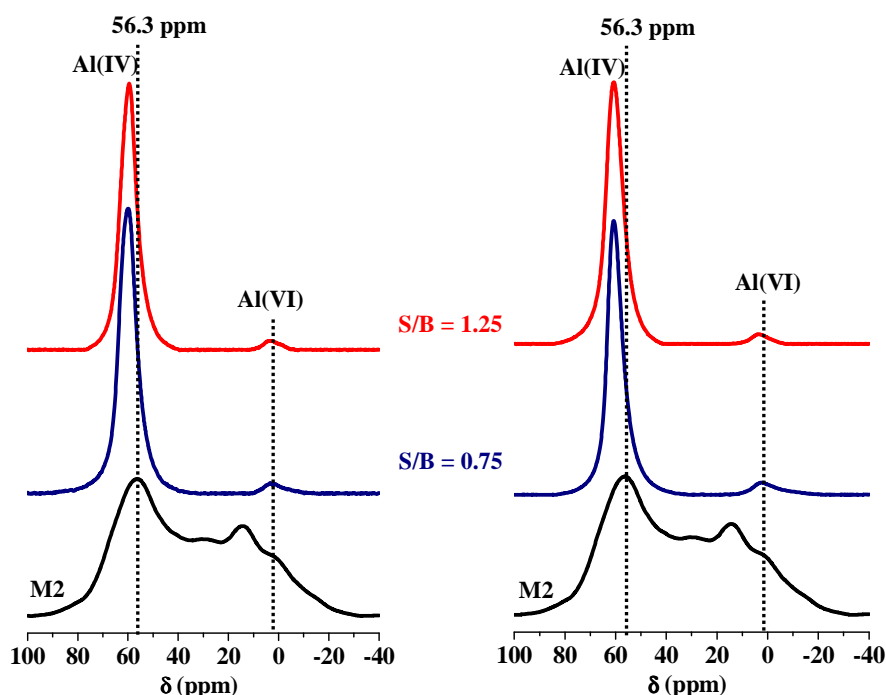


Fig. 5.3.7 Espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los cementos producidos a partir del conglomerante M2 en función del ratio “S/B” y del activador alcalino empleado: (a) N8 y (b) N8W15.

Tabla 5.3.3 Desplazamientos químicos de cada una de las señales registradas en los espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los cementos alcalinos investigados.

	Desplazamiento químico δ (ppm)		
	Al (IV)	Al (V)	Al (VI)
M1	55.4	37.6	1.9
M1-0.50-N8	59.3	--	2.5
M1-0.75-N8	61.2	--	3.6
M1-1.25-N8	60.8	--	2.5
M1-0.50-N8W15	61.2	--	3.1
M1-0.75-N8W15	61.7	--	3.1
M1-1.25-N8W15	60.4	--	3.1
M2	56.3	29.7	14.7, 1.7
M2-0.75-N8	59.9	--	3.1
M2-1.25-N8	59.3	--	3.1
M2-0.75-N8W15	60.8	--	2.5
M2-1.25-N8W15	60.8	--	3.1

En ninguno de los espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los cementos alcalinos elaborados se detecta la presencia de la señal característica del aluminio con coordinación pentaédrica presente en las mezclas de partida lo que evidencia que el aluminio en dicho estado de coordinación se disuelve en medio básico y pasa a formar parte de los productos de reacción [27, 50, 54]. Sí que se detecta en todos los casos, una señal de pequeña intensidad localizada en torno a 0 ppm que puede asignarse con aluminio en coordinación octaédrica. En

base a las observaciones de múltiples autores a este respecto [69-72] y a los resultados obtenidos en esta tesis doctoral en los que se constata (mediante XRD y ataque químico selectivo) que las fases constituidas fundamentalmente por Al (VI) tales como la illita o la mullita apenas reaccionan bajo las condiciones de activación alcalina establecidas, se puede concluir que el aluminio octaédrico detectado en los espectros ^{27}Al MAS NMR los cementos alcalinos investigados no tiene su origen en los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina, sino en los materiales de partida que no han reaccionado tras dicho proceso.

5.3.3.4 b) ^{29}Si MAS NMR

En las Figuras 5.3.8 y 5.3.9 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR que generan los cementos estudiados. A modo de referencia se incluyen los espectros de las mezclas de partida (M1 y M2) pero, puesto que ya fueron discutidos con anterioridad (Apartado 5.1.3), en esta ocasión no se entra en mayor detalle.

Los espectros obtenidos fueron deconvolucionados siguiendo el mismo criterio que en casos anteriores. En las Tablas 5.3.4 y 5.3.5 se presentan los resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros. Así mismo, en la Tabla 5.3.6, se presentan los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculados para cada cemento mediante la ecuación de Engelhardt [14] (Apartado 5.2.3.3, Ecuación 5.1).

Al igual que en los casos anteriormente discutidos, la comparación de los espectros correspondientes a los cementos estudiados con aquellos correspondientes a los conglomerantes de partida (M1 y M2) pone de manifiesto diferencias significativas que evidencian las transformaciones estructurales que tienen lugar durante el proceso de activación alcalina. En este caso se observan, además, cambios en el perfil de los espectros estudiados en función de la relación “disolución alcalina/conglomerante” empleada para un conglomerante y activador alcalino constante, lo cual, revela que la variación de dicho factor afecta considerablemente a la nanoestructura y a la composición de los productos de reacción obtenidos.

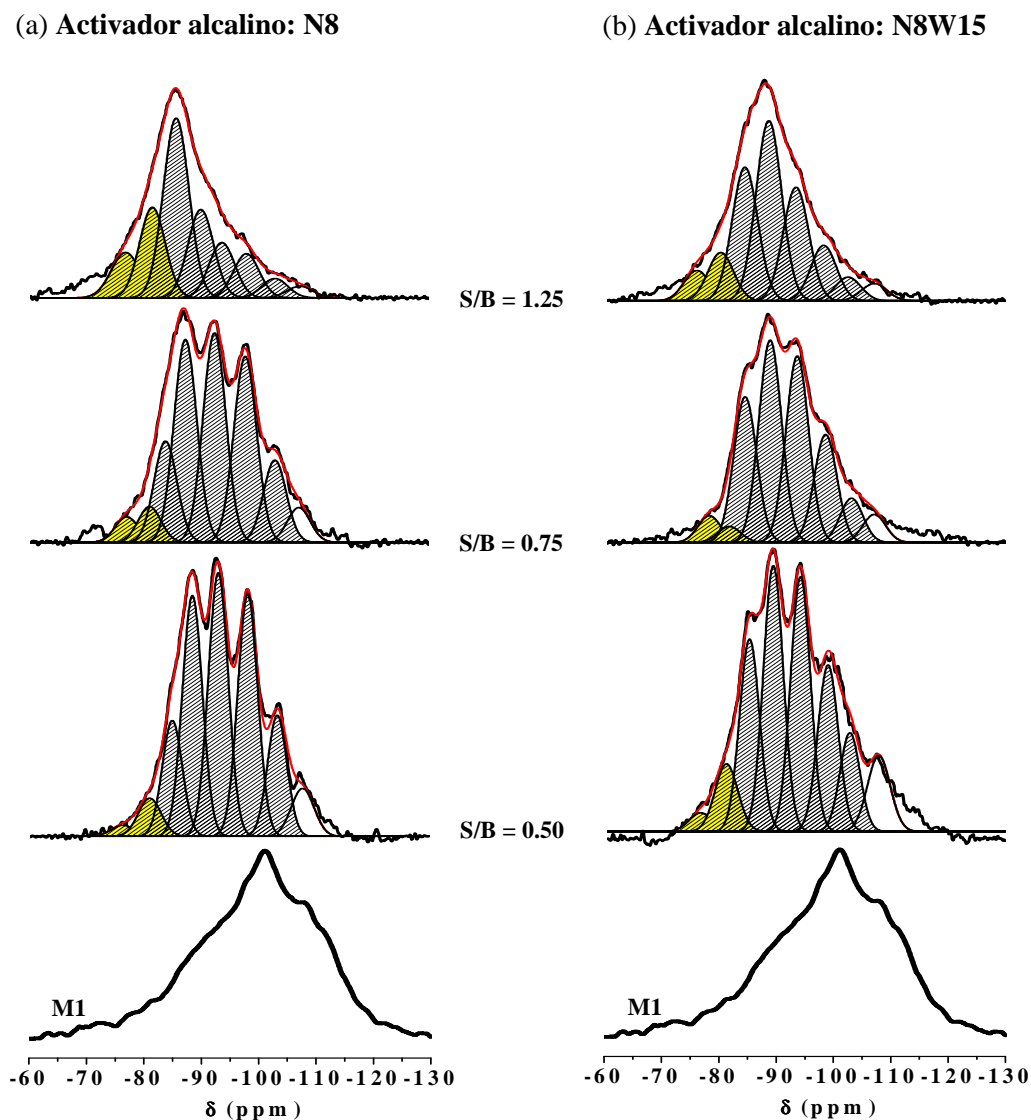


Fig. 5.3.8 Espectros ^{29}Si MAS-NMR generados por los cementos producidos a partir del conglomerante M1 con las disoluciones (a) N8 y (b) N8W15 en función del ratio “S/B” empleado. A modo de referencia se presente el espectro del conglomerante de partida M1.

Tabla 5.3.4 Resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS-NMR generados a partir del conglomerante M1 con distintos ratios “S/B”

Pasta		Desplazamiento químico ^{29}Si							
		Q^1, Q^2	$Q^4 (4Al)$	$Q^4 (3Al)$	$Q^4 (2Al)$	$Q^4 (1Al)$	$Q^4 (0Al)$	Q^4	
M1-N8	0.50	δ (ppm)	-76.3	-81.0	-85.0	-88.5	-93.0	-98.2	-103.4
		Área %	1.2	4.0	10.6	22.1	24.1	22.2	10.8
	0.75	δ (ppm)	-77.0	-81.0	-83.8	-87.3	-92.4	-97.8	-103.0
		Área %	2.9	4.1	11.5	23.1	23.9	21.2	9.4
	1.25	δ (ppm)	-76.8	-81.5	-85.7	-90.0	-93.7	-98.0	-103.0
		Área %	9.4	16.8	33.3	16.4	10.2	8.2	3.6
M1-N8W15	0.50	δ (ppm)	-76.4	-81.0	-85.1	-89.25	-94.0	-98.9	-102.7
		Área %	1.8	6.6	16.5	22.7	21.8	14.6	8.4
	0.75	δ (ppm)	-78.0	-81.5	-84.3	-88.7	-93.5	-98.4	-103.0
		Área %	3.5	2.2	19.2	26.7	24.6	14.3	5.8
	1.25	δ (ppm)	-75.8	-80.0	-84.2	-88.5	-93.2	-98.1	-102.4
		Área %	5.0	8.0	22.2	30.0	18.8	9.2	3.9

(a) Activador alcalino: N8

(b) Activador alcalino: N8W15

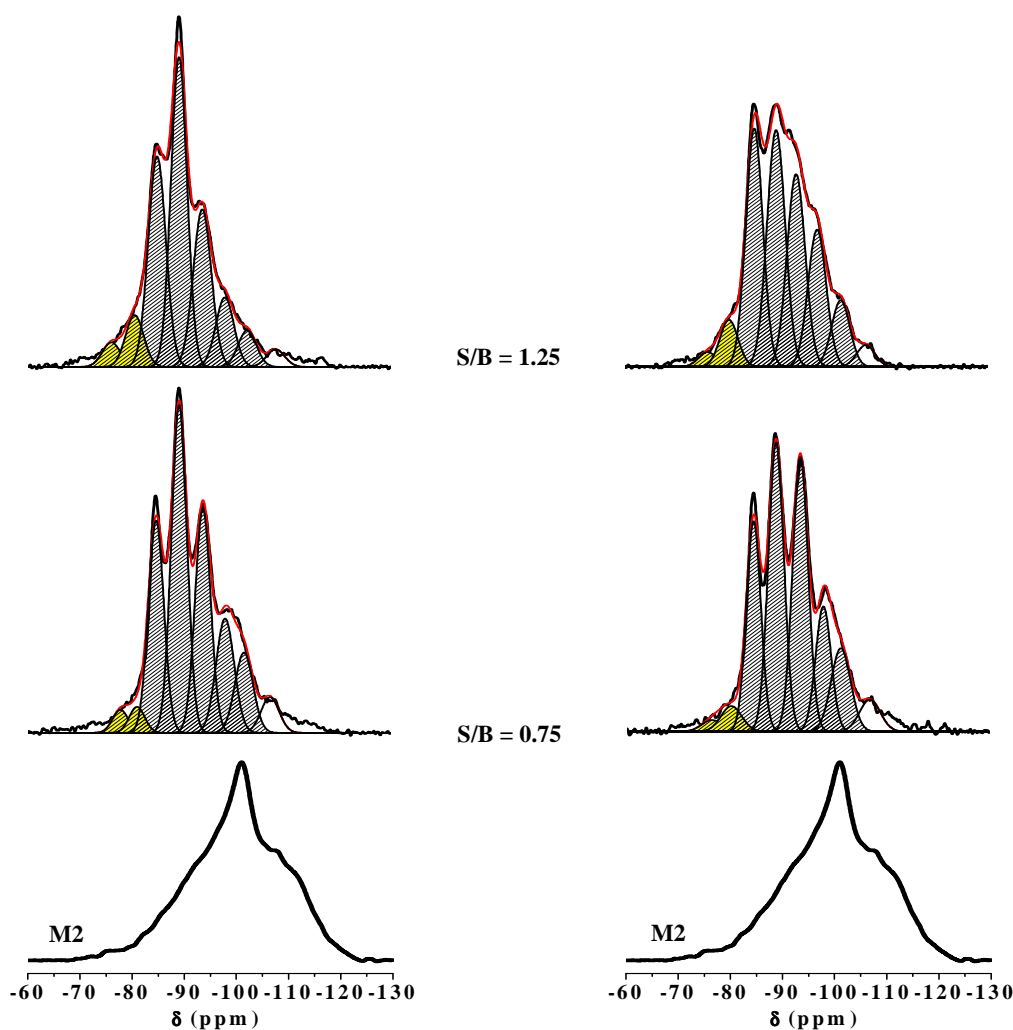


Fig. 5.3.9 Espectros ^{29}Si MAS-NMR generados por los cementos producidos a partir del conglomerante M2 con las disoluciones (a) N8 y (b) N8W15 en función del ratio “S/B” empleado. A modo de referencia se presente el espectro del conglomerante de partida M2.

Tabla 5.3.5 Resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS-NMR generados a partir del conglomerante M2 con distintos ratios “S/B”

Pasta		Desplazamientos químicos ^{29}Si								
		Q^1, Q^2		Q^4 (4Al)	Q^4 (3Al)	Q^4 (2Al)	Q^4 (1Al)	Q^4 (0Al)	Q^4	
M2-N8	0.75	δ (ppm)	-77.8	-81.0	-84.7	-89.2	-93.7	-98.1	-101.7	-106.7
		Área %	2.1	2.4	19.6	30.3	20.7	12.3	8.7	3.9
	1.25	δ (ppm)	-76.0	-80.5	-84.8	-89.1	-93.6	-98.0	-102.3	-107.8
		Área %	2.9	6.2	24.4	32.8	18.9	8.3	4.4	2.1
M2-N8W15	0.75	δ (ppm)	-76.5	-80.2	-84.5	-88.9	-93.5	-98.0	-101.4	-107.0
		Área %	1.4	3.1	18.1	26.7	25.4	11.6	9.7	3.9
	1.25	δ (ppm)	-76.0	-80.1	-85.0	-89.2	-93.1	-97.2	-101.7	-106.6
		Área %	1.5	5.0	23.9	25.1	20.5	14.6	7.1	2.3

Independientemente del conglomerante de partida, del activador alcalino o del ratio “S/B” empleado, la deconvolución de cada uno de los espectros estudiados dio lugar a la diferenciación de cinco señales principales centradas en torno a: -84/-85 ppm, -88/-90 ppm, -93/-94 ppm, -97/-98 ppm y -102/-103 ppm (señales sombreadas en gris). Las señales de resonancia anteriormente enumeradas podrían asociarse, respectivamente, con unidades estructurales Q^4 rodeadas por 4, 3, 2, 1 y 0 tetraedros de aluminio [14, 15, 55].

Por otro lado, los resultados obtenidos parecen indicar que, conforme aumenta el ratio “S/B” empleado, la contribución al espectro de las señales asociadas con unidades estructurales ricas en aluminio (Q^4 (4Al) y Q^4 (3Al)) aumenta. Esta observación sugiere, una vez más, que los productos de reacción generados para los mayores ratios “S/B” estudiados, son más ricos en aluminio que aquellos generados empleando ratios “S/B” menores. No obstante, es importante tener presente que las resonancias correspondientes a núcleos de silicio del tipo Q^4 (mAl) y Q^3 (mAl) pueden solaparse y por lo tanto, la señal atribuida a núcleos de silicio Q^4 (4Al) podría también ser asignada a núcleos del tipo Q^3 (mAl) lo que indicaría la formación de una estructura silicoaluminosa menos polimerizada.

El solapamiento existente entre las señales originadas por los distintos entornos químicos del silicio dificulta enormemente su asignación, no obstante, teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante XRD (en todos los cementos investigados se detectan zeolitas constituidas por unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl) cuyo ratio Si/Al tiende a la unidad conforme aumenta el ratio “S/B”) y los resultados obtenidos mediante FTIR, que indican que el ratio del gel N-A-S-H tiende a la unidad conforme aumenta el ratio “S/B”, los cambios observados en los espectros estudiados se asocian, principalmente, con variaciones en el ratio Si/Al de los productos de reacción y no con la formación de una estructura menos polimerizada, no obstante, la presencia de núcleos de silicio con un grado de polimerización inferior a 4 no puede ser descartada.

En la Tabla 5.3.6 se recogen los valores del ratio Si/Al del gel N-A-S-H calculados mediante la ecuación de Engelhardt [14] (ver Ecuación 5.1). Como se ha comentado en varias ocasiones, hay que tener en cuenta la contribución de los materiales de partida a las señales asociadas con el gel N-A-S-H por lo que los ratios estimados presentan un cierto error, sin

embargo, dado el alto grado de reacción de los cementos estudiados (especialmente para ratios “S/B” elevados) y el desplazamiento de las señales principales de dicho gel hacia desplazamientos químicos menos negativos con respecto a los materiales de partida, puede llevarse a cabo un estudio semicuantitativo que permita estudiar la tendencia del ratio Si/Al en función del ratio “S/B” con suficiente confianza.

Tabla 5.3.6 Ratios Si/Al calculados mediante la ecuación de Engelhardt

Cemento	Ratio	Cemento	Ratio	Cemento	Ratio	Cemento	Ratio
M1-0.50-N8	2.0	M1-0.50-N8W15	1.7	--	--	--	--
M1-0.75-N8	1.9	M1-0.75-N8W15	1.6	M2-0.75-N8	1.6	M2-0.75-N8W15	1.7
M1-1.25-N8	1.3	M1-1.25-N8W15	1.5	M2-1.25-N8	1.5	M2-1.25-N8W15	1.6

Los resultados obtenidos tras calcular el ratio Si/Al del gel N-A-S-H en función del ratio S/B” confirman la observación anteriormente comentada; El ratio Si/Al del gel N-A-S-H tiende a presentar valores menores conforme aumenta la cantidad de disolución disponible en el sistema. Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos mediante XRD y FTIR. Nuevamente, se pone de manifiesto que dicha tendencia es menos marcada cuando en el sistema se incorpora una pequeña cantidad adicional de sílice con el activador alcalino.

La deconvolución de los espectros recogidos en las Figuras 5.3.8 y 5.3.9 requiere la inclusión de otras tres señales de resonancia centradas en torno a -76/-77 ppm, -80/-81 ppm y -106/-107 ppm. La señal de resonancia más apantallada (~ -107 ppm) podría asignarse con el cuarzo presente en los materiales de partida [14, 15, 56]. Los picos centrados en torno a -77 y -81 ppm podrían asociarse con núcleos de silicio menos polimerizados [14, 15, 56] provenientes de la hidrólisis de los materiales de partida. Analizando con más detalle la variación de estas dos señales en función del ratio “S/B”, se aprecia que la contribución de las mismas al espectro aumenta conforme aumenta dicho ratio (ver Tablas 5.3.4 y 5.3.5) lo que parece indicar que el porcentaje de especies hidrolizadas en el sistema (inicialmente monoméricas y diméricas) aumenta según aumenta el ratio “S/B”. Esta tendencia queda representada en la Figura 5.3.10, en la que se representa como varía la suma de las intensidades de las señales asociadas con núcleos de silicio menos polimerizados (ver Fig. 5.3.8 y 5.3.9, señales sombreadas en amarillo) frente a la suma de las señales asociadas con en gel N-A-S-H y las

zeolitas (núcleos de silicio completamente polimerizados del tipo Q^4 (mAl)) que se forman en cada sistema cementante (señales sombreadas en gris).

Tras cuantificar el grado de reacción de cada uno de los sistemas cementantes estudiados (ver Fig. 5.3.2), se observó que la cantidad de productos de reacción generados es tanto mayor cuanto mayor es la relación “disolución alcalina/conglomerante” lo que pone de manifiesto que un exceso de activador alcalino favorece la hidrólisis de los materiales de partida (aumenta el contenido de especies hidrolizadas) [60]. Por otro lado, para que estas especies precipiten y den lugar al gel N-A-S-H, es necesario alcanzar un punto de saturación [73-76], el cual, será tanto más difícil de alcanzar cuanto mayor sea el contenido de líquido en el sistema.

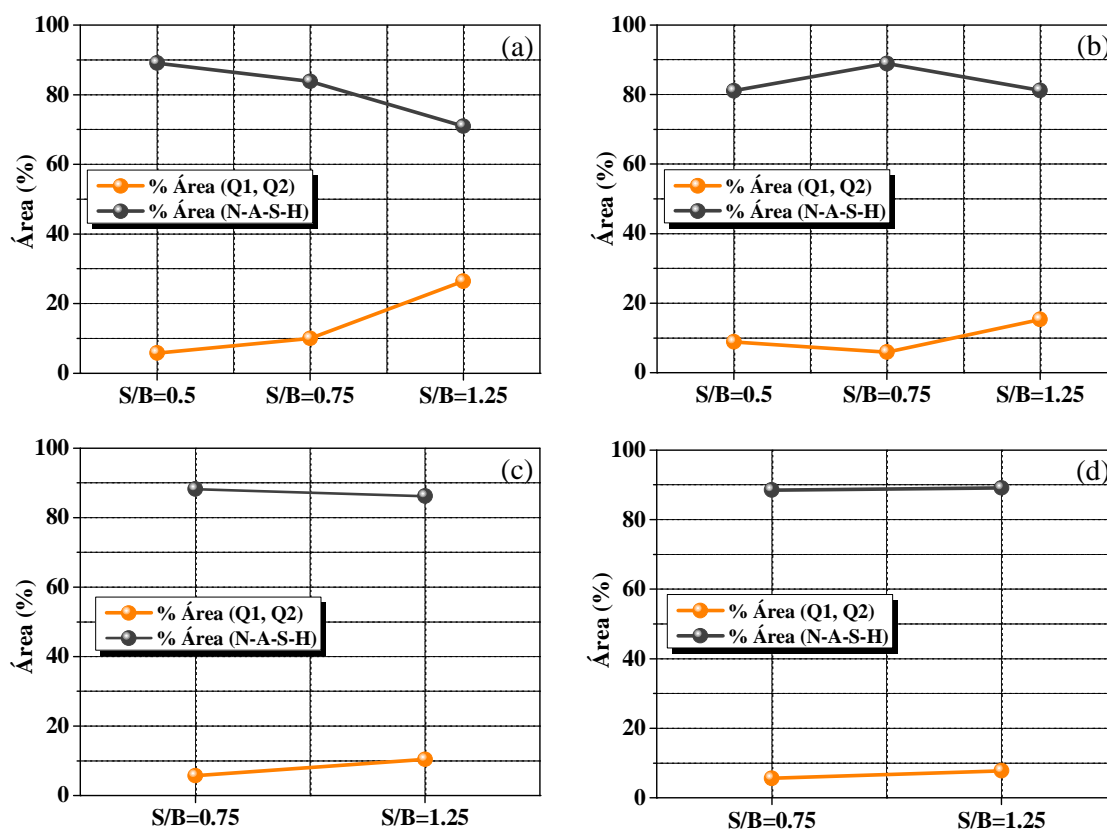


Fig. 5.3.10 Variación del área de las señales de resonancia asignadas a unidades estructurales del tipo Q^1 y Q^2 y de las señales asignadas con el gel N-A-S-H (Q^4 (mAl)) en función del ratio “S/B”.

En base a lo expuesto, sería lógico pensar que conforme aumenta la relación “disolución alcalina/material cementante”, aumenta la cantidad de especies hidrolizadas y por tanto

aumenta la intensidad de las señales de resonancia asociadas con las unidades estructurales Q^1 y Q^2 (monómeros y dímeros) pero disminuye la cantidad de gel N-A-S-H que precipita en el sistema con unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl). Por otro lado, la presencia de una mayor cantidad de sílice solubilizada que no se ha incorporado en los productos de reacción de los sistemas cementantes elaborados con ratios “S/B” elevados también puede justificar el menor ratio SiO_2/Al_2O_3 de los productos de reacción generados bajo estas condiciones experimentales.

Aunque es de esperar que la disminución de la resistencia a compresión de los cementos estudiados se deba fundamentalmente al exceso de líquido empleado en su preparación, el hecho de que se dificulte la precipitación de gel N-A-S-H (principal responsable de la resistencia mecánica de estos materiales) y de que el gel N-A-S-H que precipita como consecuencia de las reacciones de activación alcalina presente menores ratios Si/Al, también contribuye negativamente en el correcto mecánico de estos materiales.

5.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se extraen a partir de la interpretación y discusión de los resultados expuestos en el Capítulo 5 son las siguientes:

1. Conocido el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el porcentaje de fase potencialmente reactiva de los aluminosilicatos que integran una mezcla silicoaluminosa, se pueden predecir, con un alto grado de fiabilidad, las características mecánicas y composicionales de los cementos alcalinos obtenidos a partir de la misma.
2. El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenidos mediante activación alcalina de mezclas silicoaluminosas (determinado mediante ataque químico selectivo con una disolución de HCl 1:20) es coherente con el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo de dichas mezclas (calculado a partir de los porcentajes de sílice y alúmina reactiva presentes en cada aluminosilicato de manera individual).
3. El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción es, por norma general, uno de los parámetros con mayor incidencia en el desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos. Mayor incluso que la cantidad de productos de reacción generados mediante activación alcalina de mezclas silicoaluminosas.
4. Cuando el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción (principalmente gel N-A-S-H) toma valores cercanos a dos, el desarrollo mecánico-resistente del material se acerca mucho a la situación óptima. La incorporación de cenizas volantes tipo F en las mezclas silicoaluminosas de partida implica un acercamiento, a ese valor óptimo de dos, del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción precipitados durante la activación alcalina de dichas mezclas con respecto a los productos de reacción precipitados por activación alcalina individual de las arcillas deshidroxiladas empleadas en esta investigación. Además, la incorporación de cenizas volantes tipo F

tiene como consecuencia la presencia adicional de una fracción vítrea silicoaluminosa en las mezclas de partida. Se ha observado que ello implica una mejora sustancial en el desarrollo mecánico-resistente de los cementos investigados.

5. La incorporación de las cenizas volantes tipo F en las mezclas de partida también afecta a los productos de reacción que precipitan en estos sistemas cementantes (gel N-A-S-H y zeolitas). Obviamente, y dado que las cenizas volantes inducen cambios en los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos, en presencia de dicho material, tanto el gel N-A-S-H como las zeolitas que cristalizan en el sistema cementante como producto secundario de reacción difieren con respecto a los productos que precipitan en ausencia de ceniza. En presencia de ceniza volante, las zeolitas que cristalizan en la matriz cementante generada exhiben un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ más próximo a dos que los productos que se forman en los cementos sin ceniza volante.
6. Los cementos alcalinos obtenidos a partir de las mezclas silicoaluminosas resultantes de incorporar ceniza volante tipo F a las arcillas comunes investigadas en el Capítulo 4 de esta investigación, desarrollan una resistencia a compresión que oscila entre 18 MPa y 27 MPa. Estas resistencias a compresión son significativamente superiores a las resistencias a compresión que desarrollan los cementos alcalinos obtenidos a partir de las arcillas comunes de manera individual (2.5 – 13 MPa).
7. El ratio “S/B” (disolución alcalina/conglomerante) ha demostrado ser una variable de trabajo importante en el diseño de conglomerantes alcalinos. Dicha variable no solo afecta a las propiedades físicas de los mismos sino que también afecta a la cinética del proceso de activación alcalina y a la estabilidad termodinámica de los productos de reacción generados.
8. El empleo de ratios “S/B” que garantizan una trabajabilidad adecuada de las pastas frescas da lugar a la obtención de productos de reacción (gel N-A-S-H y zeolitas) con ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coherentes con los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivos de las mezclas de partida, mientras que, el empleo de ratios “S/B” superiores a los que demanda el material de partida para alcanzar una trabajabilidad adecuada da lugar a la obtención

de productos de reacción (gel N-A-S-H y zeolitas) con ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiores a lo esperado en base al ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo del material de partida. Sin embargo, la presencia de una pequeña cantidad de silicato sódico en el activador alcalino atenúa esta tendencia. El aumento del ratio “S/B” empleado en la elaboración de cementos alcalinos acelera la hidrólisis de los conglomerantes de partida al tiempo que dificulta la coagulación y posterior precipitación del gel N-A-S-H.

9. La interpretación de los resultados obtenidos mediante ^{29}Si MAS NMR han puesto de manifiesto que, conforme aumenta la relación “S/B”, aumenta la contribución al espectro de las unidades estructurales ricas en aluminio ($\text{Q}^4(4\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$) frente a las unidades estructurales ricas en silicio ($\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(0\text{Al})$), lo que evidencia la disminución del ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción conforme aumenta el ratio “S/B”. El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción tiende a la unidad conforme aumenta el ratio “S/B” empleado (geles N-A-S-H tipo I).

5.5 REFERENCIAS

1. J.A. Gadsden. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. ed. Butterworths. 1975: London, England.
2. H.W., Van der Marel, H. Beutelspacher. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. ed. E.S.P. Company. 1976: Amsterdam.
3. H.J. Percival, J.F. Duncan. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 2 (1974) 57-61.
4. D. Voll, P. Angerer, A. Beran, H. Schneider. A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vib. Espectrosc.* 30 (2002) 237-243.
5. V.C. Farmer, J.D. Rusel. The infrared spectra of layer silicates. *Spectroc. Acta* 20 (1964) 1149-1173.
6. K. Oinuma, H. Hayashi. Infrared study of mixed-layer clay minerals. *Am. Miner.* 50 (1965) 1213-1227.
7. J. Madejová. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1-10.
8. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323-1329.
9. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir* 19 (2003) 8726-8734.
10. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Mid-Infrared study of alkali activated fly ash structure. *Microp, Mesop. Mat.* 86 (2005) 207-214.
11. H.J. Percival, J.F. Duncan. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 2 (1974) 57-61.
12. R.L. Frost, A.M. Vassallo. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clay Clay Min.* 44, 5 (1996) 635-651.
13. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi. High resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730-1735.
14. G. Engelhardt, D. Michel. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley and Sons, 1987. ISBN: 0 471 91597 1.

15. K.J.D. Mackenzie, M.E.Smith. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 2002, Kidlington, Oxford: Elsevier Science. ISBN: 0 08 043787 7.
16. R.J. Kirkpatrick, B.L. Phillips. ^{27}Al NMR spectroscopy of minerals and related materials. *Appl. Magn. Reson.* 4 (1993) 213-236.
17. J. Rocha, J. Klinowski. ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, *Phys. Chem. Miner* 17 (1990) 179-186.
18. J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratosa, J.S. Moya, S. Aza. Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformations. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 10 (1988) 418-421.
19. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 18, (2003) 2259-2265.
20. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 6 (2004) 1141-1145.
21. M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. Alkali activation of fly ashes: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 16 (2005) 2048-2054.
22. M. Röbler, I. Odler, Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes. I. Effect of porosity, *Cem. Concr. Res.* 15 2 (1985) 320-330.
23. J. Schulze, Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars, *Cem. Concr. Res.* 29 6 (1999) 909-915.
24. Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. Role of water on the sintesis of calcined kaolin-based geopolymers, *Appl. Clay. Sci.* 43 2 (2009) 218-223.
25. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. Alonso, M. A G. Aranda. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ashes. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85 (2006) 1969-1969.
26. A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mat.* 108 (2008) 41-49.
27. V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Syhthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inor. Mater.* 2 (2000) 309-317.

28. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 671-679.
29. R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471-1477.
30. P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 512-518.
31. P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil. Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems. *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 870-876.
32. R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471-1477.
33. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate Solutions. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 211 (2002) 49-66.
34. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* 23 (2007) 9076-9082.
35. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. *Microp. Mesop. Mat.* 106 (2007) 180-191.
36. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *J. Mol. Struct.* 511-512 (1999) 251-257.
37. W. Mozgawa. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129-137.
38. W. Mozgawa, M. Sitarz. Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures. *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 237-279.
39. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop. Mater.* 91 (1-3) (2006) 111-119.
40. W. Mozgawa, M. Sitarz. Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures. *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 237-279.
41. M. Sitarz, H. Handke, W. Mozgawa. Identification of silicoxygen rings in SiO_2 bases on IR spectra. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 56 (2000) 1819-1823.
42. W. Mozgawa, Z. Fojud, M. Handke, S. Jurga. MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates. *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 281-287.

-
43. W. Mozgawa, M. Handke, W. Jastrzebski. Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters. *J. Mol. Struct.* 704 (2004) 247-257.
44. W. Mozgawa, W. Jastrzebski, M. Handke. Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 663-670.
45. W. Mozgawa. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129-137.
46. F. Pechar, D. Rykl. Study of the complex vibrational spectra of natural zeolite chabazite. *Zeolites*, 3, 4 (1983) 333-336.
47. S. Markovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *J. Mol. Struct.* 654 (2003) 223-234.
48. Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F. Xiao. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microp. Mesop. Mat.* 46 (2001) 23-34.
49. J. Davidovits. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal* 37 (1991) 1633-1656.
50. P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951-3961.
51. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036.
52. D. Müller, D. Hoebblel, W. Gessner. ^{27}Al studies of aluminosilicate solutions. Influence of the second coordination sphere on the shielding of aluminum. *Chem. Phys. Lett.* 84 1 (1981) 25-29.
53. V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 309-317.
54. P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow. Geopolymer formation at room temperature studied by ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR. *Mar. Sci. Eng. A* 396, 1-2 (2005) 392-402.
55. E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992-4996.
56. M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer. Solid-state high resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518-1522.

- 57.** I. Odler, M. Röbler. Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of reaction. *Cem. Concr. Res.* 15, 3 (1985) 401-410.
- 58.** L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems. *Cem. Concr. Res.* 30, 5 (2000) 747-756
- 59.** C.J. Haecker, E.J. Garboczi, J.W. Bullard, R.B. Bohn, Z. Sun, S.P. Shah, T. Voigt. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* 35, 10 (2005) 1948-1960.
- 60.** J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J van Deventer. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymer. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 336 1-3 (2009) 57-63.
- 61.** Criado, M., A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part 2: ^{29}Si MAS NMR survey. *Microp. Mesop. Mater.* 109 1-3 (2008) 525-534.
- 62.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* 35 10 (2005) 1984-1992.
- 63.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47-58.
- 64.** J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of the existing results. *Chem. Mater.* 17 (2005) 3075-3085.
- 65.** J. García Martínez, J. Pérez Pariente. *Materiales zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones*. First ed., Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, 2003.
- 66.** W. D. Breck. *Zeolite: molecular sieves*. First ed., R. E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1974.
- 67.** B. Hunger, O. Klepel, C. Kirschhock, M. Heuchel, H. Toufar, H. Fuess. Interaction of water with alkali-metal cation exchanged X type zeolites: A temperature programmed desorption (TPD) and X-ray Diffraction study. *Langmuir* 15 (1999) 5937-5941.
- 68.** E.P. Ng, S. Mintova. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microp. Mesop. Mater.* 114 (2008) 1-26.

- 69.** P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. Geopolymer technology: The current state of art. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917-2933.
- 70.** P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 832-839.
- 71.** M.L. Granizo, M.T. Blanco, S. Martínez-Ramírez. Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2934-2943.
- 72.** V. Mendri, S. Fabbri, J. Dedeczek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari. Role of morphology and dehydroxilation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 538-545.
- 73.** J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. Modeling the formation of geopolymers. AICHE Annual Meeting (2006). ISBN: 081691012X.
- 74.** D. Khale, R. Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729-746.
- 75.** J.S.J. van Deventer, and J.L. Provis. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *J. of Hazard. Mater. A* 139 (2007) 506-509.
- 76.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. Microstructure development of alkali activated fly ash cement. A descriptive model. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204-1209.

CAPÍTULO 6

ACTIVACIÓN ALCALINA DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS

6. ACTIVACIÓN ALCALINA DE VIDRIOS SILICOALUMINOSOS

Resumen.....	273
Originalidad.....	273
Objetivos.....	274
6.1 ENSAYOS PREVIOS.....	275
6.1.1 Materiales de partida.....	275
6.1.1.1. Aluminosilicatos naturales.....	275
6.1.1.2 Fundentes.....	276
6.1.1.2 a) Metales alcalinos.....	276
6.1.1.2 b) Metales alcalino-térreos.....	277
6.1.2 Temperatura de cocción y tiempo de permanencia en el horno.....	278
6.1.3 Enfriamiento y molienda.....	278
6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES VÍTREOS.....	278
6.2.1 Vidrios silicoaluminosos alcalinos.....	279
6.2.1.1 Caracterización mineralógica: XRD.....	281
6.2.1.2 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	289
6.2.1.2. a) ^{27}Al MAS NMR.....	289
6.2.1.2. b) ^{29}Si MAS NMR.....	294
6.2.2 Vidrios silicoaluminosos alcalino-térreos.....	297
6.2.2.1 Caracterización mineralógica: XRD.....	297
6.2.2.2 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	298
6.2.2.2 a) ^{27}Al MAS NMR.....	298
6.2.2.2. b) ^{29}Si MAS NMR.....	299
6.3 SELECCIÓN DE MEZCLAS Y CONDICIONES DE PROCESADO.....	301

6.4 CEMENTOS ALCALINOS CON BASE VÍTREA.....	303
6.4.1 Caracterización de los vidrios α , β y λ	305
6.4.1.1 Fase potencialmente reactiva y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo.....	305
6.4.1.2 Caracterización mineralógica.....	307
6.4.1.3 Microscopía electrónica: SEM y TEM.....	308
6.4.1.3 a) <i>Efecto de la temperatura de síntesis</i>	309
6.4.1.3 b) <i>Efecto de la incorporación de calcio</i>	316
6.4.2 Activación alcalina.....	320
6.4.2.1 Condiciones de trabajo.....	320
6.4.2.2 Resistencia mecánica a compresión y grado de reacción.....	321
6.4.2.3 Caracterización de los productos de reacción mediante XRD.....	327
6.4.2.4 Estudio Microscópico.....	329
6.4.2.4 a) <i>Efecto de la temperatura de síntesis</i>	329
6.4.2.4. b) <i>Efecto de la incorporación de CaO</i>	334
6.4.2.5 Caracterización nanoestructural: MAS NMR.....	342
6.4.2.6 a) ^{27}Al MAS NMR.....	343
6.4.2.6 b) ^{29}Si MAS NMR.....	344
6.5 CONCLUSIONES.....	352
6.6 REFERENCIAS.....	356

RESUMEN

En este Capítulo 6 se evalúa el empleo de vidrios silicoaluminosos sintetizados a partir de aluminosilicatos de origen natural (feldespatos y arcillas comunes, abundantes en toda la corteza terrestre) como material reactivo frente a los procesos de activación alcalina. Los resultados obtenidos demuestran que ciertas mezclas de arcillas comunes y feldespatos, en presencia de óxidos fundentes, dan lugar a vidrios (o materiales fundamentalmente vítreos), a temperaturas tecnológicamente viables, que son capaces de fraguar y endurecer tras un proceso de activación alcalina.

A lo largo de este Capítulo se estudia el efecto que induce la composición de la mezcla de partida, el tipo de fundente empleado y la temperatura de síntesis sobre la estructura y reactividad de los vidrios producidos, así como las características de los productos de reacción formados mediante el proceso de activación alcalina.

ORIGINALIDAD

En este Capítulo se propone el empleo de un NUEVO MATERIAL susceptible de ser activado alcalinamente y consecuentemente, susceptible de fraguar y endurecer como si de un cemento Pórtland se tratara. Dicho material se obtiene a través de un proceso de vitrificación de mezclas de arcillas comunes y feldespatos. En definitiva, se consolidan los cimientos de una nueva filosofía científica y tecnológica en el sector de los conglomerantes para la construcción.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental planteado en esta etapa de la investigación consiste en sintetizar vidrios silicoaluminosos capaces de fraguar y endurecer como los sistemas cementantes tradicionales (cemento Pórtland) tras un proceso de activación alcalina.

Para alcanzar dicho objetivo fundamental se propuso abordar los siguientes objetivos específicos:

1. Optimizar unos límites de variabilidad, inicialmente amplios, en torno a los parámetros fundamentales que afectan a la síntesis de vidrios silicoaluminosos
 - 1.1 Naturaleza de las materias primas: Diseñar mezclas de aluminosilicatos de distinta naturaleza con un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo próximo a dos.
 - 1.2 Naturaleza de los fundentes: Sintetizar vidrios empleando distintos fundentes (Na_2O , K_2O , CaO) y en distinta proporción.
 - 1.3 Temperatura de síntesis: Estudiar el efecto de la temperatura de síntesis sobre el grado de vitrificación de los materiales producidos con el objetivo de obtener materiales reactivos y tecnológicamente viables.
2. Caracterizar los vidrios silicoaluminosos sintetizados a partir de aluminosilicatos naturales desde un punto de vista físico, químico, mineralógico y estructural.
3. Activar los vidrios en medios fuertemente alcalinos y determinar el desarrollo mecánico de los cementos generados así como caracterizar los productos de reacción.

6.1 ENSAYOS PREVIOS

Para elaborar los vidrios que posteriormente serán sometidos a un proceso de activación alcalina se consideró oportuno realizar un estudio previo en torno a los distintos parámetros de síntesis (composición de la mezcla inicial, tipo de fundente empleado y temperatura de síntesis) y al modo en el que influyen dichos parámetros en la naturaleza y estructura de los materiales vítreos obtenidos. Para ello, se establecieron las siguientes variables de procesado:

- Composición de la mezcla de partida (aluminosilicatos naturales y fundentes).
- Temperatura de cocción.

6.1.1 MATERIALES DE PARTIDA

6.1.1.1. Aluminosilicatos naturales

Para elaborar los vidrios objeto de estudio se emplearon algunos de los aluminosilicatos de origen natural caracterizados en el la parte A del Capítulo 4 de esta Memoria de tesis: Arcilla blanca (WC₇₅₀), arcilla tipo ball clay (BC₇₅₀) y feldespato potásico (KF). Cada una de las arcillas se mezcló con el feldespato potásico de manera que el ratio SiO₂/Al₂O total de la mezcla fuese aproximadamente dos. De esta manera, se obtuvieron dos mezclas silicoaluminosas cuya composición (% en peso) se detalla a continuación:

C1: 76% WC₇₅₀ + 24 % KF

C2: 54.4 % BC₇₅₀ + 45.6 % KF

6.1.1.2 Fundentes

Como posibles fundentes, se consideró oportuno estudiar el efecto de los metales alcalinos (Na_2O y K_2O) y alcalino-térreos (CaO).

6.1.1.2 a) Metales alcalinos

El efecto de la incorporación de los óxidos alcalinos se estudió de manera individual sustituyendo un 7 % de las mezclas silicoaluminosas anteriormente descritas por óxido de sodio u óxido de potasio bajo la forma de sus respectivos carbonatos anhidros. Así mismo, un 1 % adicional fue sustituido por borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). La incorporación de una pequeña cantidad de óxido de boro a la mezcla vitrificable responde a la necesidad de obtener el mayor contenido de fase vítrea posible [1], es decir, de fase potencialmente reactiva ante el proceso de activación alcalina. El boro, pese a ser un óxido formador de estructura, tiene capacidad fundente y por tanto, disminuye la temperatura de fusión. No obstante, puesto que el boro es un elemento tóxico y puede dar problemas de lixiviación debido a su alta solubilidad [1-5], más adelante, en función de los resultados obtenidos, se evalúa su posible exclusión de la mezcla de partida. En definitiva, a lo largo de esta etapa preliminar se compara el poder vitrificante de cada uno de estos óxidos con el objetivo de seleccionar un fundente u otro.

En base a estas premisas y partiendo de las mezclas silicoaluminosas elaboradas, se obtuvieron cuatro mezclas cuya composición queda recogida en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1 Composición (% en peso) de las mezclas elaboradas con los aluminosilicatos naturales y fundentes seleccionados.

	Composición de las mezclas (% en peso)					
	WC ₇₅₀	BC ₇₅₀	KF	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
C1K	67.5	--	21.3	10.2		1.0
C1N	66.0	--	21.0	--	12.0	1.0
C2K	--	48.3	40.5	10.2	--	1.0
C2N	--	47.3	39.7	--	12.0	1.0

En la Tabla 6.1.2 se presenta la composición química elemental (en forma de óxidos) de cada una de las mezclas silicoaluminosas de partida. Estas composiciones se calcularon a partir de los datos de fluorescencia de rayos X obtenidos para cada uno de los aluminosilicatos empleados (ver Cap. 4A, Tabla 4A.1.3).

Tabla 6.1.2 Composición (% en peso) de las mezclas elaboradas.

Composición química (% en peso)													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃	Otros	LoI ^(a)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
CIK	54.25	25.87	1.18	1.09	0.79	0.76	10.42	0.19	0.00	0.69	0.07	4.71	2.10
C1N	53.16	25.33	1.16	1.07	0.77	7.76	3.39	0.18	0.00	0.69	0.07	6.42	2.10
C2K	52.29	26.19	2.71	0.31	0.43	1.24	11.88	0.46	0.10	0.69	0.04	3.68	2.00
C2N	51.23	25.66	2.65	0.31	0.42	8.22	4.81	0.45	0.10	0.69	0.04	5.41	2.00

(a): LoI. Pérdida por combustión a 1000 °C (incluye la pérdida de masa teórica que conlleva la descarbonatación de los carbonatos sódico y potásico en forma de CO₂)

6.1.1.2 b) Metales alcalino-térreos:

Una vez seleccionado el fundente más apropiado para la síntesis de vidrios silicoaluminosos (sódico o potásico), se estudió el efecto que induce la incorporación adicional de metales alcalino-térreos (CaO) con el fin de comprobar si dicha incorporación favorece la obtención de una mayor cantidad de fase vítrea y/o permite reducir las temperaturas de síntesis. El calcio se incorporó como carbonato cálcico anhidro en un 5 % y un 10 % en peso (2.8 % y 5.6 % en peso de CaO respectivamente) únicamente en las mezclas elaboradas con sodio como fundente (como se verá más adelante, las mezclas elaboradas con sodio presentan mejores resultados que las elaboradas con potasio). La composición de las mezclas resultantes queda recogida en la Tabla 6.1.3. La composición química elemental (en forma de óxidos) de cada una de estas mezclas queda recogida en la Tabla 6.1.4.

Tabla 6.1.3 Composición química de las mezclas silicoaluminosas de partida

	Composición de las mezclas (% en peso)					
	WC ₇₅₀	BC ₇₅₀	KF	Na ₂ CO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	CaCO ₃
C1N-5C	62.7	--	20.0	11.4	0.95	5.0
C1N-10C	59.4	--	18.9	10.8	0.90	10.0
C2N-5C	--	44.9	37.7	11.4	0.95	5.0
C2N-10C	--	42.6	35.7	10.8	0.90	10.0

Tabla 6.1.4 Composición química (% en peso) de las mezclas resultantes tras incorporar un 2.8 y un 5.6 % en peso de óxido de calcio.

	Composición química (% en peso)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	B ₂ O ₃	Otros	LoI	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
C1N-5C	50.50	24.06	1.10	1.02	3.53	7.37	3.22	0.00	0.66	0.24	8.30	2.10
C1N-10C	47.84	22.80	1.04	0.96	6.29	6.98	3.05	0.00	0.62	0.22	10.18	2.10
C2N-5C	48.67	24.38	2.52	0.29	3.20	7.81	4.57	0.10	0.66	0.48	7.34	2.00
C2N-10C	46.11	23.09	2.39	0.28	5.98	7.40	4.33	0.09	0.62	0.45	9.27	2.00

(a): LoI. Pérdida por combustión a 1000 ° C (incluye la pérdida de masa teórica que conlleva la descarbonatación de los carbonatos sódico, potásico y cálcico en forma de CO₂)

6.1.2 TEMPERATURA DE COCCIÓN Y TIEMPO DE PERMANENCIA EN EL HORNO

Las cuatro mezclas elaboradas incorporando fundentes alcalinos (ver Tabla 6.1.1) fueron sometidas a tres temperaturas de cocción distintas: 1100 ° C, 1250 ° C y 1400 ° C. Las mezclas en cuya composición se incluye calcio (ver Tabla 6.1.3), fueron sometidas a un único tratamiento térmico a la temperatura de 1250 ° C. En todos los casos, el tiempo de permanencia del material en el horno fue de 1 hora.

6.1.3 ENFRIAMIENTO Y MOLIENDA

Concluido el tiempo de permanencia en el horno, los crisoles conteniendo el material objeto de estudio se extraían del horno y se enfriaban rápidamente con el fin de evitar, en la medida de lo posible, la aparición de fases cristalinas. Para ello, los crisoles se sumergían casi en su totalidad en agua fría. El vidrio obtenido fue finamente molido en un mortero de ágata (ver Capítulo 3, Fig. 3.3.1).

6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES VITREOS OBTENIDOS

Tras el proceso anteriormente descrito, se obtuvieron un total de 16 vidrios en función de la composición de la mezcla de partida, del fundente empleado y de la temperatura de síntesis. De los 16 vidrios enumerados, 12 proceden de las composiciones con sodio o con

potasio y cuatro de ellas, de las mezclas con un aporte adicional de calcio. En primer lugar se procedió a caracterizar los vidrios silicoaluminosos alcalinos y posteriormente se abordó el estudio de los vidrios obtenidos a partir de las mezclas que incluyen calcio en su composición. La caracterización de los vidrios se llevó a cabo mediante XRD y ^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR. La técnica de difracción de rayos X fue empleada ya en las primeras investigaciones sistemáticas sobre la estructura del vidrio llevadas a cabo por Warren et al. [6-9], si bien, el estudio de los materiales vítreos mediante esta técnica está muy limitado debido al desorden estructural de los mismos. En el caso concreto de este objetivo de la tesis, se consideró interesante el empleo de la técnica de difracción de rayos X ya que permite elucidar qué composiciones y condiciones de procesado son, inicialmente, más adecuadas a la hora de sintetizar los materiales vítreos que, posteriormente, serán empleados como materiales de partida en el proceso de activación alcalina. A este respecto, las composiciones y condiciones de procesado más adecuadas serán aquellas que den lugar al mayor contenido de fase vítrea posible para una menor temperatura de trabajo. De esta manera, mediante XRD se monitorizó la evolución de las fases cristalinas, ya sean las originalmente presentes en la mezcla de partida o las producidas durante el proceso de síntesis, en función de la temperatura de trabajo, composición de la mezcla y tipo de fundente.

Para estudiar la nanoestructura de estos materiales se recurrió a la técnica de resonancia magnética nuclear (MAS NMR). Mediante esta técnica se estudiaron los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al , elementos mayoritarios de los vidrios obtenidos. En este caso, los espectros ^{29}Si fueron registrados con un equipo de 200 MHz (ver Capítulo 3 para detalles técnicos y condiciones de registro) y los espectros correspondientes al núcleo ^{27}Al con un equipo de 400MHz.

6.2.1 VIDRIOS SILICOALUMINOSOS ALCALINOS

En la Figura 6.2.1 se presenta, de manera esquemática, la denominación de las mezclas de partida y de cada uno de los vidrios alcalinos producidos a partir de las mismas en función de las distintas variables de síntesis. Los resultados obtenidos tras caracterizar dichos materiales mineralógica y nano-estructuralmente se presentan en los sucesivos apartados.

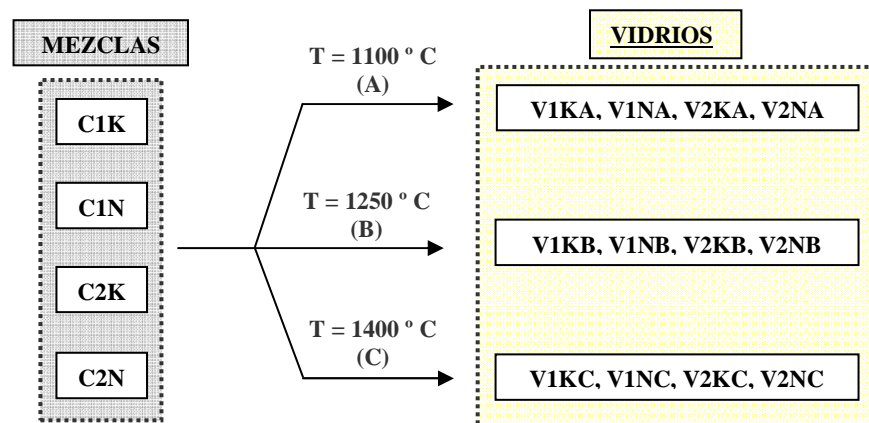


Fig. 6.2.1 Esquema correspondiente a la denominación de las mezclas silicoaluminosas de partida con álcalis como fundentes y de los vidrios producidos a partir de las mismas en función de los distintos parámetros de síntesis.

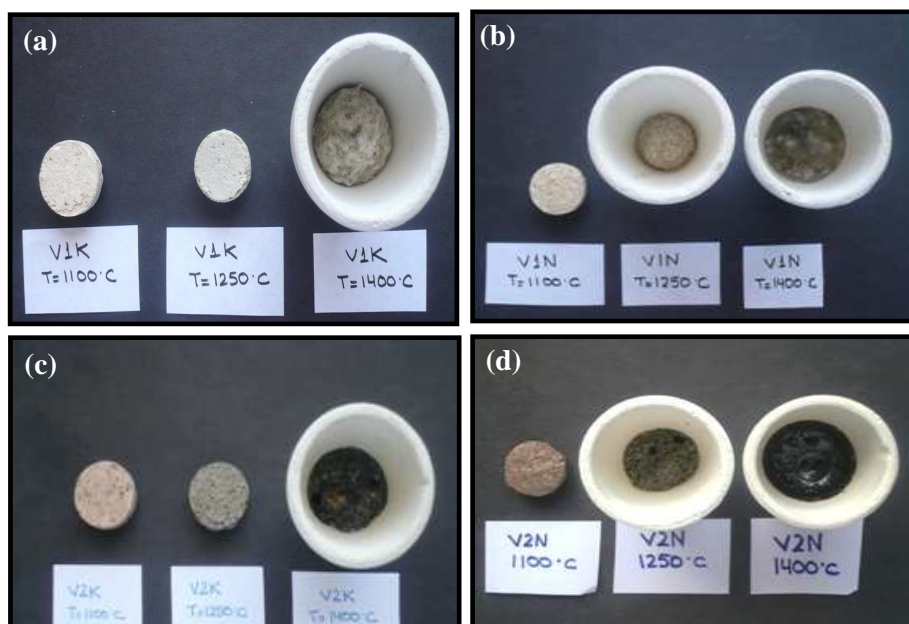


Fig. 6.2.2 Fotografías correspondientes a los materiales obtenidos a partir de cada una de las mezclas silicoaluminosas de partida (a) C1K, (b) C1N, (c) C2K y (d) C2N y de las distintas temperaturas de síntesis (de izquierda a derecha): 1100, 1250 y 1400 °C.

En la Figura 6.2.2 se presenta un conjunto de fotografías en donde se pueden observar los materiales obtenidos en función de las distintas condiciones de síntesis. En estas fotografías se puede apreciar cómo en presencia de sodio y a 1250 °C, se genera un material que claramente ha fundido (Fig. 6.2.2 b y d). Por el contrario, con potasio, es necesario alcanzar 1400 °C para obtener un material similar (Fig. 6.2.2 a y c). Esta primera

observación es indicativa de que, inicialmente, el sodio presenta un mayor poder vitrificante que el potasio.

6.2.1.1 Caracterización mineralógica: XRD

En las sucesivas Figuras (Fig. 6.2.3 – Fig. 6.2.6) se presentan los difractogramas generados por cada uno de los vidrios sintetizados en función de las diferentes condiciones de procesado. A modo de referencia se incluye, en todos los casos, el difractograma generado por la mezcla silicoaluminosa de partida. Los difractogramas se agrupan en función de la composición y del tipo de fundente empleado; sódico (N) o potásico (K).

a) Vidrios sintetizados a partir de la mezcla C1

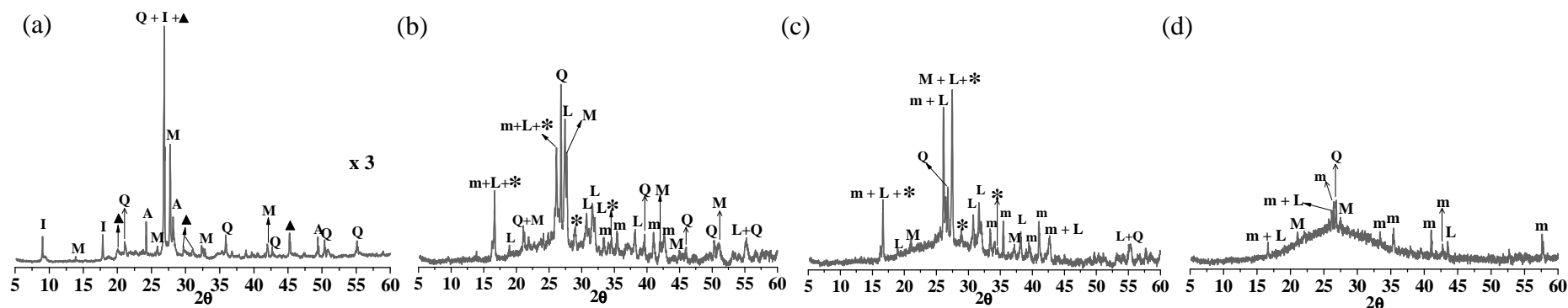


Fig. 6.2.3 Difractogramas correspondientes a la mezcla C1K (a) y a los vidrios producidos a partir de la misma en función de la temperatura: (b) 1100 °C (V1KA), (c) 1250 °C (V1KB) y (d) 1400 °C (V1KC).

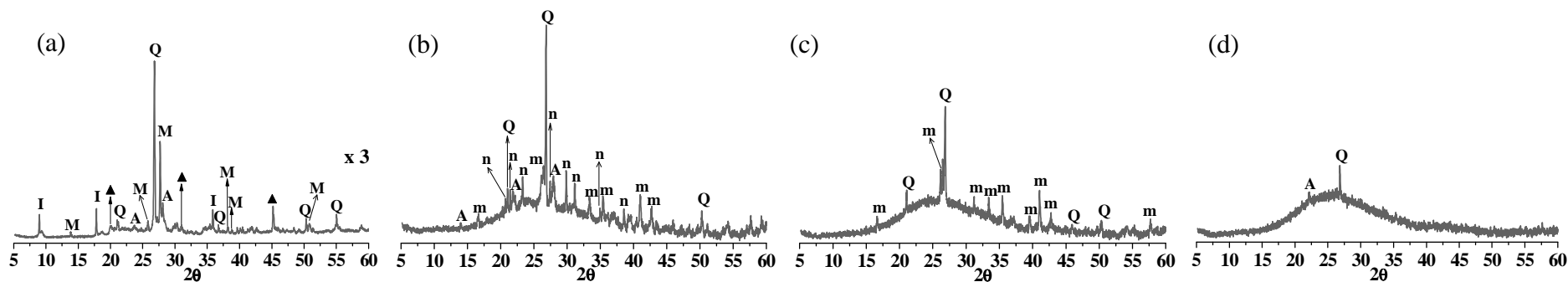


Fig. 6.2.4 Difractogramas correspondientes a la mezcla C1N (a) y a los vidrios producidos a partir de la misma en función de la temperatura: (b) 1100 °C (V1NA), (c) 1250 °C (V1NB) y (d) 1400 °C (V1NC).

Leyenda común para las Fig. 6.2.3 y 6.2.4: Q: Cuarzo (SiO_2), I: Illita [$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$], M: Microclina (KAlSi_3O_8), A: Albite ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$), ▲: Moscovita deshidroxilada ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), m: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), L: Leucita (KAlSi_2O_6), n: Nefelina ($\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$), *: Silicato potásico aluminico (KAlSiO_4).

b) Vidrios sintetizados a partir de la mezcla C2

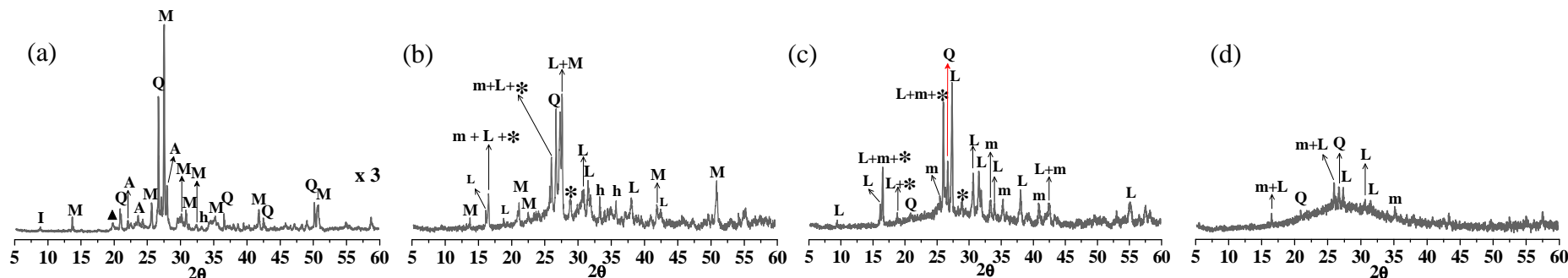


Fig. 6.2.5 Difractogramas correspondientes a la mezcla C2K (a) y a los vidrios producidos a partir de la misma en función de la temperatura: (b) 1100 ° C (V2KA), (c) 1250 ° C (V2KB) y (d) 1400 ° C (V2KC).

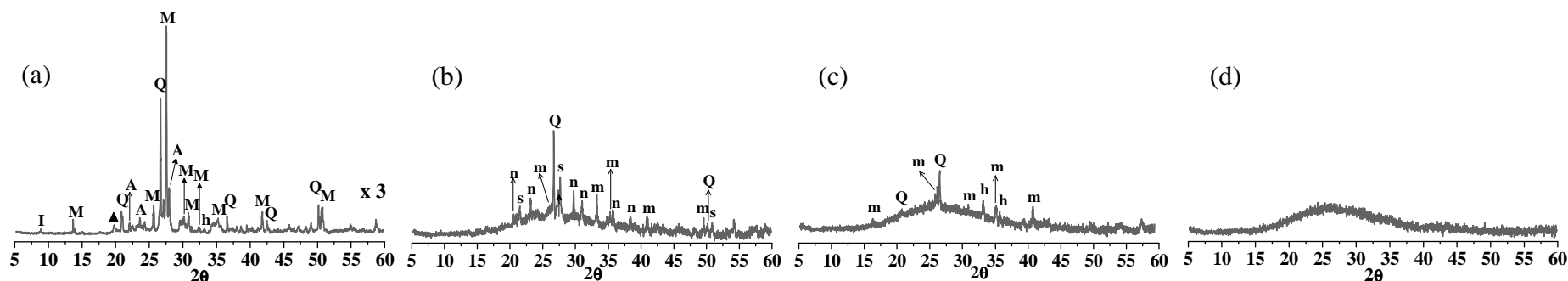


Fig. 6.2.6 Difractogramas correspondientes a la mezcla C2N (a) y a los vidrios producidos a partir de la misma en función de la temperatura: (b) 1100 ° C (V2NA), (c) 1250 ° C (V2NB) y (d) 1400 ° C (V2NC).

Leyenda común para las Fig. 6.2.5 y 6.2.6: Q: Cuarzo (SiO_2), I: Illita [$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$], h: hematite (Fe_2O_3), M: Microclina (KAlSi_3O_8), A: Albite ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$), ▲: Moscovita deshidroxilada ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), m: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), L: Leucita (KAlSi_2O_6), n: Nefelina ($\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$), s: Sanidina ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$), *: Silicato potásico aluminico (KAlSiO_4).

Los difractogramas generados por las mezclas de partida C1K, C1N, C2K y C2N (Fig. 6.2.3 a, 6.2.4 a, 6.2.5 a y 6.2.6 a) revelan que dichos materiales son fundamentalmente cristalinos, si bien, en todos los casos se puede apreciar la presencia de un pequeño halo en el intervalo de 2θ comprendido entre $20 - 30^\circ$. Dicho halo, característico de fases carentes de orden estructural a largo alcance, se asocia el metacaolín presente en las arcillas deshidroxiladas, WC₇₅₀ y BC₇₅₀ empleadas para la elaboración de dichas mezclas.

Comparando los difractogramas generados por las mezclas de partida con los difractogramas de los materiales obtenidos tras el tratamiento térmico se observa una intensificación considerable del halo asociado con las fases carentes de orden estructural lo que, efectivamente, pone de manifiesto la formación de una fase vítrea como consecuencia del tratamiento térmico. La intensidad de este halo aumenta conforme aumenta la temperatura de trabajo por lo que, aparentemente (puesto que no se ha hecho un estudio cuantitativo), la cantidad de fase vítrea generada aumenta al aumentar la temperatura y consecuentemente, disminuye la intensidad de las fases cristalinas detectadas. En el Capítulo 4A de esta tesis doctoral se observó que el tratamiento térmico de las arcillas a una temperatura de 1250°C daba lugar la cristalización de una cantidad considerable de mullita (ver Capítulo 4A, Apartado 4A.1.4). En este caso, la combinación de estas mismas arcillas con feldespato potásico, óxidos alcalinos y una pequeña cantidad de borax, favorece la formación de un mayor contenido de fase vítrea lo que, inicialmente, se podría traducir en una mayor reactividad de los materiales obtenidos.

Comparando el efecto que induce el empleo de óxido de sodio u óxido de potasio como fundente, se puede comprobar que, en todos los casos, el poder fundente del sodio es superior al del potasio. Es decir, el contenido de fase vítrea obtenido es aparentemente superior en presencia de sodio.

Cuando se emplea óxido de potasio como fundente, es necesario alcanzar la temperatura de 1400°C para obtener un material mayoritariamente vítreo. Con este fundente (Fig. 6.2.3 y 6.2.5), la cristalinidad de los materiales obtenidos a 1100°C y 1250°C es considerablemente alta. Cuando la temperatura de trabajo alcanza los 1400°C , se obtiene un difractograma muy similar al generado por las cenizas volantes (Cap. 4A, Apartado

4A.2.2). Cuando el fundente empleado es sódico, se observa que ya a 1250 ° C (Fig. 6.2.4 c y 6.2.6 c), el difractograma generado por el material producido es muy similar al generado por las cenizas volantes. Esto implica que el empleo de sodio como fundente posibilita la obtención de materiales fundamentalmente vítreos a menor temperatura que cuando el fundente empleado es potásico, lo cual, concuerda bien con las observaciones realizadas en torno al aspecto físico de los materiales vítreos producidos (Fig. 6.2.2).

Es bien sabido que los óxidos alcalinos presentes en la mezcla vitrificable que no están actuando como compensadores de carga, actúan como modificadores de red, dando lugar al debilitamiento del retículo vítreo como consecuencia de la apertura de los enlaces Si—O—Si. Esto posibilita la obtención de fases líquidas, o vidrio en definitiva, a temperaturas tecnológicamente viables [1]. Cuanto menor es el radio y mayor la carga del catión alcalino, es decir, cuanto mayor es su intensidad de campo, más fuertemente se une el ion modificador a los iones oxígeno no puente y más se debilita la estructura reticular del fundido [1]. En este sentido, bajo unas mismas condiciones, Shartis, Spinner y Capps [10, 11] comprobaron que, a elevadas temperaturas, la viscosidad de los vidrios en función del catión modificador empleado disminuye en el orden $K^+ > Na^+ > Li^+$. No obstante, este efecto se invierte para concentraciones de óxido modificador superiores al 40 % molar. En ese caso, el potasio generaría los vidrios menos viscosos.

Por otro lado, hay que tener presente que todas las mezclas han sido elaboradas con contenidos variables de feldespato potásico. El feldespato aporta sílice y en menor medida alúmina pero, además, es una fuente importante de álcalis. En este caso, el feldespato empleado es potásico por lo que además de los fundentes incorporados en la mezcla, hay que tener en cuenta la aportación de potasio por parte de este mineral. Cuando el fundente empleado es sódico, en la mezcla resultante habrá una mezcla de óxidos modificadores de red; óxido de sodio y óxido potásico proveniente del feldespato. La coexistencia de cationes alcalinos con distinto radio causa variaciones anómalas en determinadas propiedades de los vidrios y estas variaciones son tanto más marcadas cuanto mayor es la diferencia entre los radios de los cationes modificadores [1, 12, 13]. Esta anomalía, conocida como “efecto del álcali mixto”, tiene una especial incidencia en aquellas propiedades relacionadas con la movilidad de los iones modificadores presentes en el

vidrio como son la conductividad eléctrica, la difusión, la fricción interna, la viscosidad y la durabilidad. Más concretamente, la coexistencia de cationes K^+ y Na^+ permite combinar la mayor polarizabilidad del catión K^+ con el menor índice de coordinación del Na^+ , factores que, al actuar en el mismo sentido, se refuerzan mutuamente dando lugar a una disminución de la viscosidad [10, 12, 13]. En base a todo lo discutido anteriormente, cabe esperar que en las mezclas en las que coexisten ambos óxidos (C1N y C2N) se favorezca la formación de un mayor contenido de fase vítrea (ver Fig. 6.2.3 – 6.2.6).

Por otro lado, es bien sabido que la tendencia a la cristalización disminuye al aumentar la complejidad química del sistema ya que resulta más difícil que los átomos se agrupen ordenadamente y formen una red cristalina [1]. El hecho de que, para una misma composición inicial, temperatura de trabajo y método de enfriamiento, la aparición de fases cristalinas estén menos favorecidas en los sistemas C1N y C2N podría ser debido también a la mayor complejidad de estos sistemas en los que coexisten sodio y potasio, el primero incorporado en la mezcla inicial como fundente y el segundo proveniente del feldespato.

En relación a la naturaleza de las fases cristalinas detectadas mediante XRD, hay que destacar que el cuarzo permanece aparentemente inalterado tras el correspondiente tratamiento térmico (salvo la transformación reversible $\alpha \rightarrow \beta$ que experimenta dicha fase al alcanzar los 572 ° C). Por otro lado, se detecta la formación de especies cristalinas que no están presentes en las mezclas de partida por lo que es obvio deducir que se han generado durante la producción de los vidrios. Según los difractogramas recogidos en las Figuras 6.2.3 – 6.2.6, la composición de las fases cristalinas que aparecen en los materiales sintetizados está fuertemente condicionada por el tipo de catión modificador empleado. Así, cuando el álcali incorporado en la mezcla de partida es potasio, en el material resultante cristalizan fases del tipo leucita ($KAlSi_2O_6$), silicato potásico aluminico ($KAlSiO_4$) o mullita ($Al_6Si_2O_{13}$). Cuando el catión modificador es sodio, cristalizan fases fundamentalmente sódicas como la albita ($K_{0.2}Na_{0.8}AlSi_3O_8$), la nefelina ($Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$), la sanidina ($(K,Na)(Si_3Al)O_8$) y en función de la composición de la mezcla de partida, también se detecta mullita ($Al_6Si_2O_{13}$). En este caso, es lógico que en el sistema cristalicen fases que, aunque mayoritariamente sódicas, incorporen potasio en su

composición puesto que, como se ha comentado anteriormente, el feldespato empleado aporta potasio al sistema.

En la Figura 6.2.7 se muestran los diagramas ternarios de equilibrio de fases correspondientes a los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ (Fig. 6.2.7 a) (Fig. 6.2.7 b) [14-18] y $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ [14, 15, 19-21].

Los diagramas de fases permiten estudiar las fases estables en el equilibrio para una composición y una temperatura dada. Extrapolando las composiciones de las mezclas de partida a los diagramas ternarios recogidos en la Figura 6.2.7 (a) y (b) se observa que cuando la mezcla de partida es rica en potasio (C1K y C2K), nos estamos moviendo entre los campos de estabilidad de fases tales como la leucita y mullita. Cuando la mezcla de partida es rica en sodio (C1N y C2N), estamos trabajando entre los campos de estabilidad de las fases albita, nefelina y mullita. En otras palabras, atendiendo a la composición y la temperatura de trabajo establecida se puede predecir que fase o fases, son estables en condiciones de equilibrio termodinámico. No obstante, en este caso particular, la información extraída de los diagramas de fases es sólo aproximada puesto que únicamente representan la sílice, alúmina y óxido de sodio (Fig. 6.2.7 a) u óxido de potasio (Fig. 6.2.7 b) de cada una de las mezclas estudiadas. Aunque estos óxidos son los óxidos mayoritarios en las mezclas de partida, los sistemas de trabajo son mucho más complejos y la presencia de otros óxidos (Fe_2O_3 , MgO , CaO , B_2O_3 , TiO_2 etc...), por pequeña que sea la cantidad en la que están presentes, puede provocar (y provocan) variaciones en lo que a estabilidad de fases se refiere.

Por último cabe destacar que, aparentemente, la aparición de fases cristalinas es más frecuente al emplear las composiciones más ricas en arcilla (C1). En el Capítulo 4A de esta memoria de tesis ya se observó que las arcillas, cuando son sometidas a altas temperaturas ($T = 1250^\circ \text{C}$), dan lugar a la formación de mullita con relativa facilidad incluso llevando a cabo un enfriamiento brusco de la fase fundida. De esta manera, no resulta extraño que las mezclas elaboradas con una mayor cantidad de arcilla den lugar a materiales con una mayor cantidad de mullita.

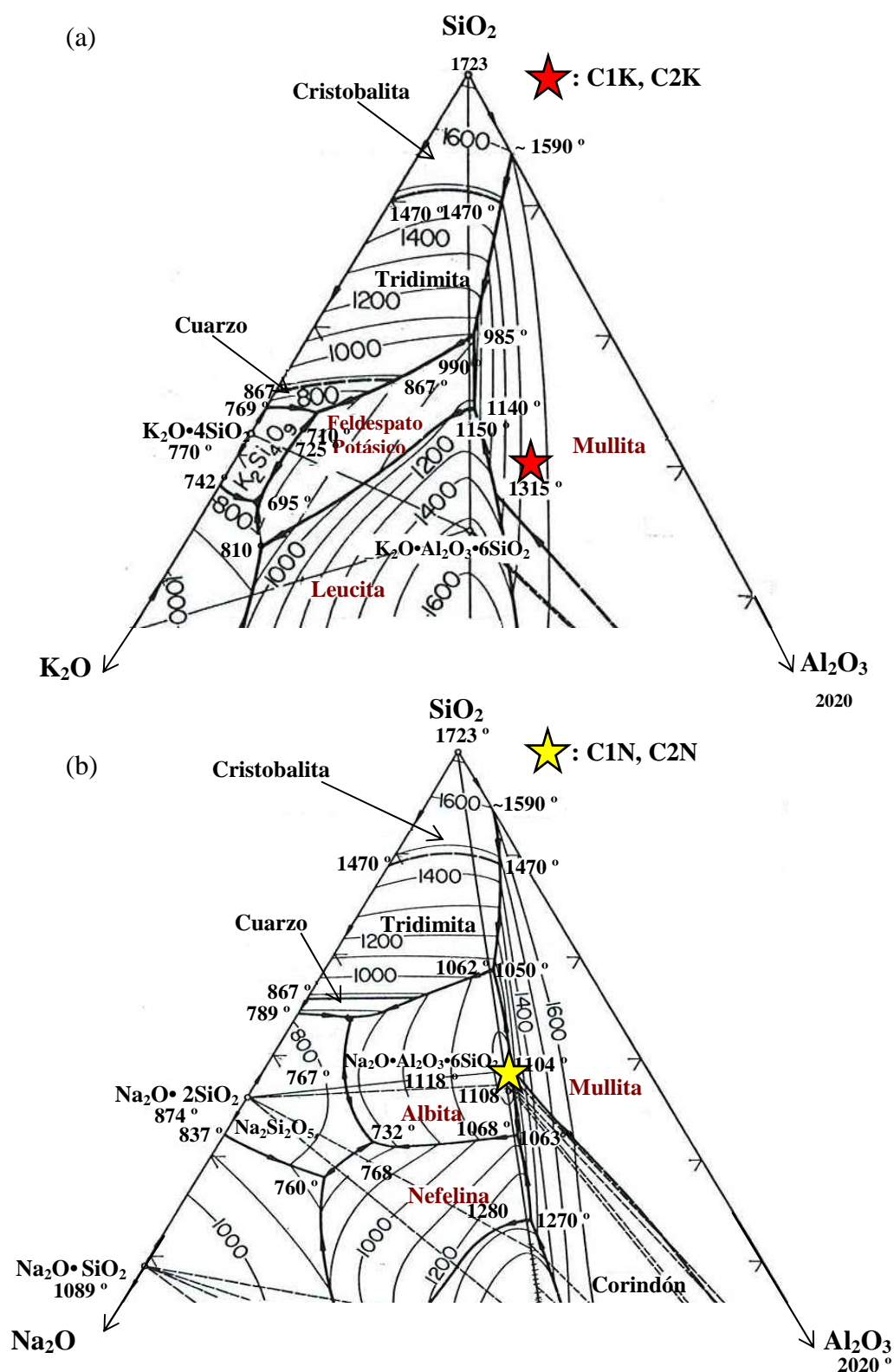


Fig. 6.2.7 Diagramas ternario ternarios de estabilidad de fases correspondientes a los sistemas (a) SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O y (b) SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O . **Legenda:** Feldespato potásico: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, Leucita: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, Mullita: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, Albita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, Nefelina: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

6.2.1.2 Caracterización nanoestructural: MAS NMR

La estructura de los vidrios, al igual que sucede con cualquiera de los materiales usados habitualmente en los procesos de activación alcalina (cenizas volantes, metacaolin), determina, en gran medida, las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Por este motivo, se consideró importante realizar un estudio detallado de los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al sobre los vidrios sintetizados mediante la técnica espectroscópica MAS NMR.

6.2.1.2. a) ^{27}Al MAS NMR

En las Figuras 6.2.8 y 6.2.9, se presentan los espectros ^{27}Al MAS NMR de las mezclas silicoaluminosas de partida y de los materiales producidos a partir de las mismas tras ser sometidas a los tratamientos térmicos anteriormente descritos (1100 °C, 1250 °C y 1400 °C).

Los espectros generados por las mezclas de partida (Fig. 6.2.8 y 6.2.9: espectros negros) son suma de los espectros generados por las arcillas deshidroxiladas empleadas (WC₇₅₀ para el caso de las mezclas C1K y C1N y por la arcilla BC₇₅₀ para el caso de las mezclas C2K y C2N) y por el feldespato potásico (ver Capítulo 4A, Apartado 4A.1.6.1). Tal y como se puede apreciar en dichos espectros, el aluminio presente en las mezclas de partida está, mayoritariamente, en coordinación tetraédrica [22-24]. La señal asociada con el aluminio en dicho estado de coordinación está centrada en torno a 55.5 ppm aunque, a desplazamientos químicos ligeramente más positivos, se puede diferenciar también, un hombro localizado en torno a 57.6 ppm. En base a los espectros generados por las arcillas y el feldespato potásico de manera individual, la señal localizada a menor desplazamiento químico se puede atribuir al aluminio tetraédrico presente en el feldespato potásico y la señal localizada a mayor desplazamiento químico puede atribuirse al Al (IV) presente en las arcillas deshidroxiladas empleadas (ver Capítulo 4A, Tabla 4A 1.15).

En los espectros generados por las mezclas de partida, también se detectan dos señales de menor intensidad localizadas en torno a 25.6 ppm y 2.5 ppm. Estas señales son generadas,

respectivamente, por el aluminio pentaédrico y octaédrico [22-29] presente en las arcillas deshidroxiladas empleadas.

Los espectros generados por los materiales tratados térmicamente están constituidos, básicamente, por una única señal de anchura considerable en la que, en función de las condiciones de trabajo, se pueden diferenciar, con mayor o menor claridad, una serie de picos solapados (ver Fig. 6.2.8 y 6.2.9, espectros azules, grises y rojos). El desplazamiento químico al que aparecen centradas dichas señales (54 – 66 ppm) evidencia la coordinación mayoritariamente tetraédrica del aluminio en los materiales sintetizados [22-24]. Por otro lado, el desplazamiento químico específico de las mismas sugiere que el Al (IV) presente en estos materiales está enlazado a cuatro tetraedros de sílice [24].

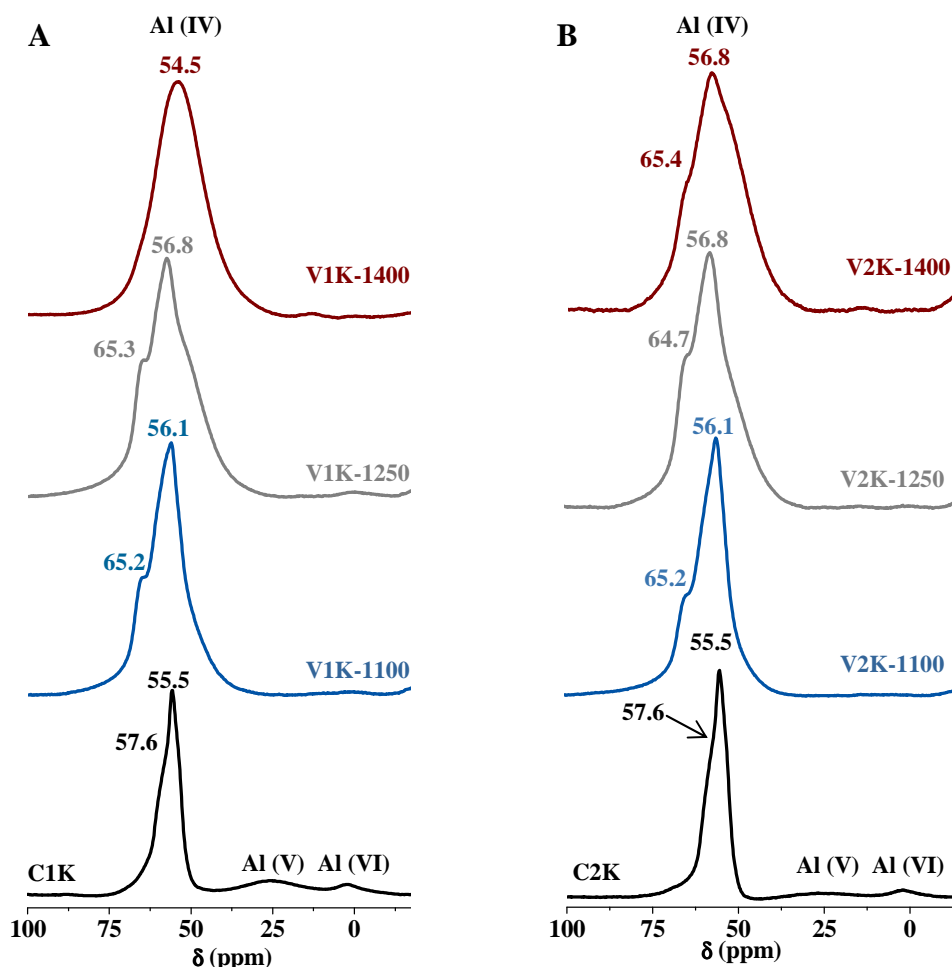


Fig. 6.2.8 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los materiales vítreos producidos a partir de las mezclas de partida (A) C1K y (B) C2K (espectros negros) a 1100 (espectros azules), 1250 (espectros grises) y 1400 °C (espectros rojos).

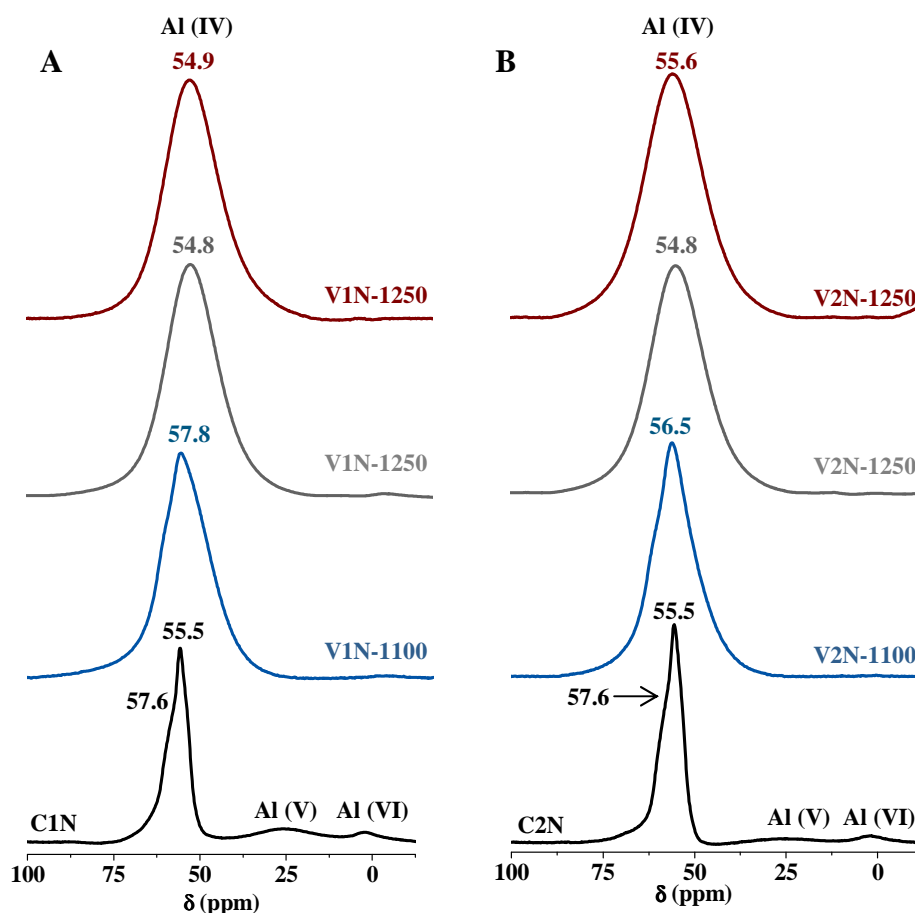


Fig. 6.2.9 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los materiales vítreos producidos a partir de las mezclas de partida (A) C1N y (B) C2N (espectros negros) a 1100 (espectros azules), 1250 (espectros grises) y 1400 ° C (espectros rojos).

Lógicamente, esta señal recoge tanto la contribución del aluminio de las fases cristalinas presentes en estos materiales (nefelina, leucita, sanidina o mullita), como la contribución del aluminio tetraédrico presente en la fase vítrea generada como consecuencia del tratamiento térmico (ver Fig. 6.2.3 – 6.2.6). La presencia de distintas fases, así como el desorden estructural característico de la fase vítrea presente en estos materiales, justifican la anchura de la señal obtenida [22, 23].

Para la menor de las temperaturas de trabajo (1100 ° C) y empleando **potasio como fundente** (Fig. 6.2.8 A y B), el perfil de los espectros obtenidos es similar al de la mezcla de partida con la salvedad encontrada en torno al incremento en la anchura de la señal anteriormente mencionado. Esto pone de manifiesto que si bien, a 1100 ° C es muy

probable que se haya alcanzado un cierto grado de vitrificación, el material producido aun mantiene parcialmente la estructura original. La anchura de la señal obtenida tiene su origen en la formación de una fase carente de orden estructural como se acaba de comentar pero, dicho incremento, también es debido al solapamiento existente entre las múltiples fases, tanto vítrea como cristalinas (ya sean las originalmente presentes en la mezcla de partida o las que cristalizan en el material sintetizado como consecuencia de la temperatura) presentes en el material objeto de estudio. En estos espectros se pueden diferenciar dos picos principales centrados en torno a 65.2 ppm y 56.1 ppm tanto para el caso del vidrio V1K-1100, como para el caso del vidrio V2K-1100 (ver Fig. 6.2.8, espectros azules). La señal localizada en torno a 65.2 ppm se puede asociar con la mullita [25-30] y la leucita [31-33] y la señal localizada en torno a 56.1 ppm con la microclina [24, 33, 34]. Estas fases cristalinas fueron detectadas previamente en estos materiales mediante DRX (ver Fig. 6.2.3 – 6.2.6).

Cuando en el horno se alcanza la temperatura de 1250 ° C, aun es posible diferenciar estos picos, pero la anchura de la señal aumenta considerablemente. Al aumentar la temperatura de síntesis hasta una temperatura de 1400 ° C, el espectro obtenido está formado por una señal de considerable anchura en la que ya, prácticamente, no se distinguen picos diferenciados. Esto evidencia que, bajo estas condiciones de trabajo, el material sintetizado está compuesto mayoritariamente por una fase vítrea en la que el aluminio se encuentra tetraédricamente coordinado [22-24].

Los espectros generados por los materiales sintetizados empleando *sodio como fundente* (ver Fig. 6.2.9 A y B) se componen, con independencia de la composición de la mezcla de partida y de la temperatura de trabajo, de una única señal ancha en la que no se aprecian, a simple vista, picos diferenciados. Al analizar los materiales obtenidos a una temperatura de 1100 ° C mediante XRD, se constató la presencia de fases cristalinas tales como la nefelina y la mullita para el caso del material V1N-1100 o de mullita, nefelina y sanidina para el caso del material V2N-1100 (ver Fig. 6.2.4 b y 6.2.6 b). La mullita presenta una señal de resonancia característica en torno a 66-60 ppm [25-30], la leucita, dos señales localizadas en torno a 60 ppm y 58 ppm [31-33], la nefelina, dos señales centradas en torno a 64.2 ppm y 59.6 ppm [24, 35-37] y la sanidina, una señal en torno a 58 ppm [38, 39]. No obstante, al

contrario de lo que sucede para el caso de los materiales obtenidos a 1100 ° C pero empleando potasio como fundente, las señales de resonancia características de estas fases cristalinas no se pueden distinguir, al menos de manera directa, en los espectros obtenidos. Esta observación podría estar indicando que, a priori, la cantidad de fase vítrea generada empleando sodio como fundente es mayor que cuando se emplea potasio.

Al aumentar la temperatura de síntesis a 1250 ° C y 1400 ° C, los espectros ^{27}Al MAS NMR exhiben una única señal centrada en torno a 54.8 ppm y 54.9 ppm para el caso de los materiales V1N-1250 y V1N-1400 respectivamente y en torno a 54.8 ppm y 55.6 ppm para el caso de los materiales V2N-1250 y V2N-1400. Nuevamente, se puede apreciar un ligero incremento de la anchura de las señales registradas conforme aumenta la temperatura de trabajo lo que, como se ha comentado anteriormente, podría relacionarse con el incremento de la contribución al espectro de una fase vítrea.

En base a las observaciones realizadas y según la anchura y el perfil de los espectros obtenidos, se puede deducir, por lo tanto, que el grado de vitrificación de los materiales producidos aumenta conforme aumenta la temperatura de síntesis y para una temperatura dada, es mayor en los materiales producidos empleando sodio como fundente. Esta conclusión se corresponde bien con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (ver Fig. 6.2.3-6.2.6).

En múltiples estudios se ha constatado que el aluminio en coordinación tetraédrica presente en las cenizas volantes y el metacaolín, se disuelve en medio básico para incorporarse, posteriormente, en los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (gel N-A-S-H y zeolitas) [40-43]. No obstante, en la parte B del Capítulo 4 de esta memoria de tesis, se observó que si el aluminio con dicho estado de coordinación se encuentra asociado a fases cristalinas, como es el caso de los feldespatos, la reactividad es muy baja. Los resultados obtenidos hasta el momento sugieren que el tratamiento térmico de las mezclas estudiadas, en presencia de los fundentes adecuados, favorece la formación de un material fundamentalmente vítreo en el que el aluminio se encuentra tetraédricamente coordinado (al igual que sucede en el caso de las cenizas volantes) lo que inicialmente habría de traducirse en una buena reactividad.

6.2.1.2 b) ^{29}Si MAS NMR

En la Figura 6.2.10 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las mezclas silicoaluminosas de partida C1K, C1N, C2K y C2N y a los materiales producidos a partir de las mismas tras el correspondiente tratamiento térmico.

Los espectros generados por las mezclas de partida presentan una anchura considerable debido, fundamentalmente, a las múltiples fases y por tanto, a los múltiples entornos químicos que presenta el silicio en estos materiales. Al igual que en el caso de los espectros de aluminio, dichos espectros se corresponden con la suma de los espectros de las arcillas empleadas (WC_{750} para el caso de la mezcla C1 y BC_{750} para el caso de la mezcla C2) y del feldespató potásico presente en dichas mezclas. La mayor o menor contribución al espectro de las arcillas o del feldespató potásico vendrá dada por la composición de las mezclas de partida.

De esta manera, los espectros generados por las mezclas C1K y C1N se asemejan al espectro generado por la arcilla blanca WC_{750} puesto que es este material, el que está presente en mayor proporción (Capítulo 4A, Fig. 4.1.17). La contribución del feldespató potásico al espectro queda, por lo tanto, oculta por las señales de dicha arcilla.

Por el contrario, los espectros correspondientes a las mezclas C2K y C2N reflejan, con mayor claridad, la contribución del feldespató potásico ya que dicho material, está presente en estas mezclas en mayor proporción que en las mezclas C1N y C2N (42 % en peso). En dicho espectro se pueden diferenciar las 4 señales características de la microclina (fase mineralógica mayoritaria en el feldespató potásico) centradas en torno a -95.7 ppm, -97.8 ppm, -101.1 ppm y -104.6 ppm. Estos picos se asocian, tal y como se describió en el Capítulo 4A de esta memoria de tesis, con los átomos de silicio situados en las posiciones $\text{T}_{2\text{m}}$ (Q^4 (2Al)), $\text{T}_{2\text{O}}$ (Q^4 (1Al)), $\text{T}_{2\text{m}}$ (Q^4 (1Al)) y $\text{T}_{1\text{m}}$ rodeado por cuatro silicios (Q^4 (0Al)) [34, 44, 45].

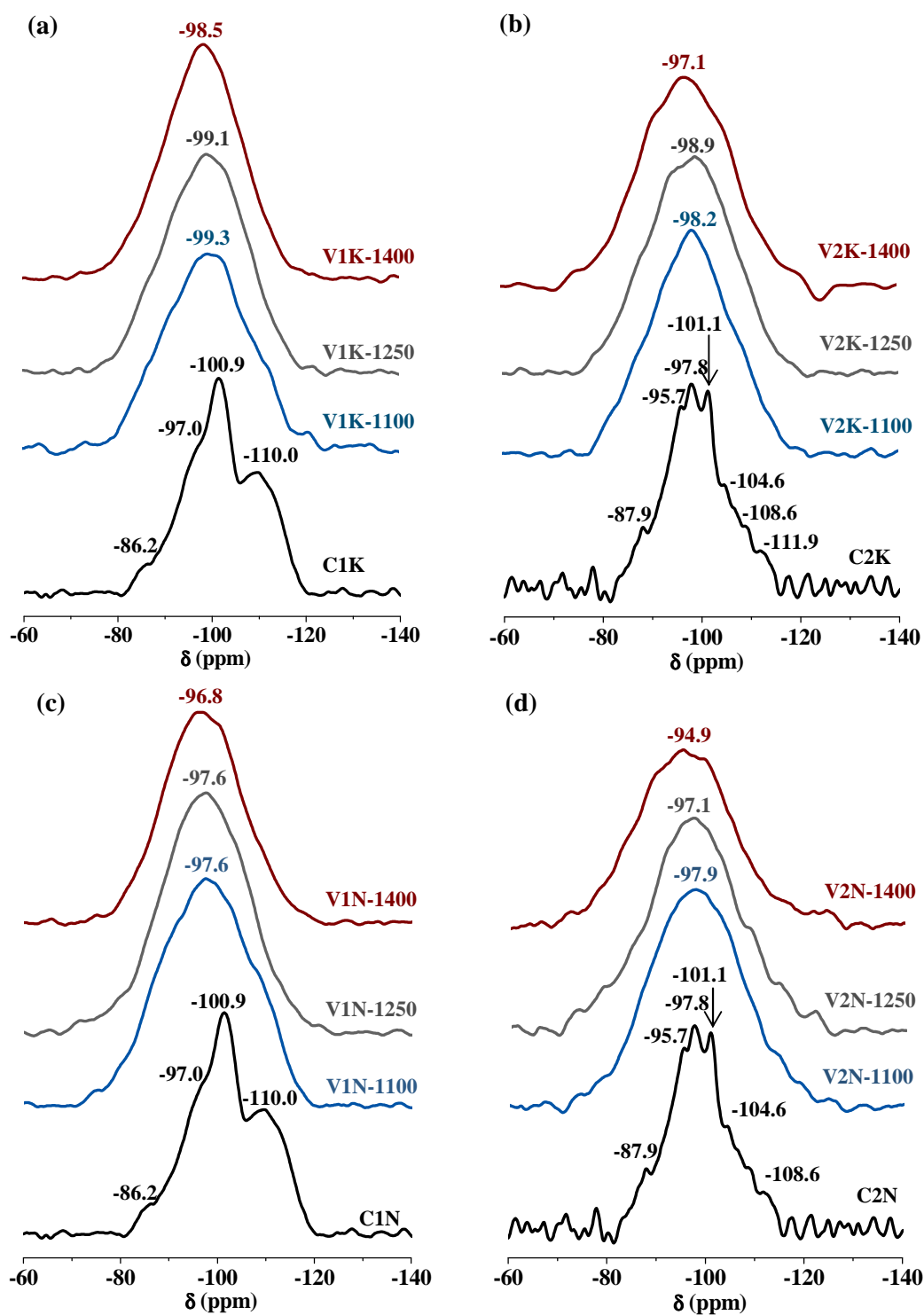


Fig. 6.2.10 Espectros ^{29}Si MAS NMR correspondientes a las mezclas de partida (a) C1K, (b) C2K, (c) C1N y (d) C2N (espectros negros) y a los vidrios obtenidos a partir de las misma a las temperaturas de 1100 (espectros azules), 1250 (espectros grises) y 1400 °C (espectros rojos).

Los espectros generados por los materiales producidos a 1100 ° C, 1250 ° C y 1400 ° C se componen, en todos los casos, de una única señal considerablemente ancha y poco definida en la que apenas se distinguen picos diferenciados lo que, nuevamente, evidencia el desorden estructural que presentan los materiales sintetizados. Este desorden estructural dificulta enormemente la interpretación de los espectros obtenidos, no obstante, en base al perfil de las señales y al desplazamiento químico al que aparecen centradas las mismas, se pueden hacer las siguientes observaciones:

- a) El perfil poco definido y la anchura de las señales de resonancia generadas por los materiales sintetizados refleja el alto desorden estructural de los mismos.
- b) En base al desplazamiento químico al que aparecen centradas las señales de resonancia registradas para el núcleo ^{29}Si ($\delta = -94$ a -99 ppm aproximadamente), todo parece indicar que los vidrios silicoaluminosos sintetizados están formados por núcleos de silicio altamente polimerizados, Q^4 (mAl), aunque no se puede descartar la posible presencia de núcleos de silicio menos polimerizados dado el solapamiento existente entre las señales de resonancia de ambas unidades estructurales [22, 23]. No obstante, puesto que la cantidad de óxido modificador incorporada a la mezcla de partida es moderada, cabe esperar que la presencia de núcleos de silicio Q^n con $n < 4$ sea minoritaria [46-49].
- c) En todos los casos, la señal de NMR aparece centrada en el intervalo de δ comprendido entre -94.0 y -98.0 ppm por lo que, más concretamente, el silicio de estos materiales presenta, preferentemente, uno o dos aluminios en la segunda esfera de coordinación; Q^4 (1Al) y Q^4 (2Al)) [22, 23].
- d) Conforme aumenta la temperatura, se puede apreciar un ligero desapantallamiento del núcleo de silicio, es decir, el centro de gravedad de dichos espectros se desplaza hacia valores de δ menos negativos. Esto puede ser debido a: (i) un mayor contenido de aluminio en la segunda esfera de coordinación del silicio [22, 23, 50-53], (ii) a una disminución del grado de polimerización [51, 54, 55] o (iii) a una disminución del ángulo promedio Si—O—T (T = Si, Al) o un aumento de la distancia de enlace Si—O [56-59]. Dada la

complejidad y desorden estructural de los sistemas estudiados resulta enormemente complicado precisar el motivo exacto del desapantallamiento observado.

6.2.2 VIDRIOS SILICOALUMINOSOS ALCALINO-TÉRREOS

Concluidos los primeros ensayos preliminares, se consideró de interés estudiar la incorporación de un segundo elemento fundente en las mezclas de partida y observar si dicha incorporación, podría favorecer un mayor grado de vitrificación de los materiales obtenidos y permitir, por lo tanto, una disminución de la temperatura de trabajo. En este Apartado se da cuenta del efecto que induce la incorporación de calcio sobre el grado de vitrificación del material producido tras someter las mezclas de partida a un tratamiento térmico a la temperatura de 1250 ° C.

En este caso, se trabajó únicamente a una temperatura de 1250 ° C y con las mezclas en las que previamente se había incorporado óxido de sodio como fundente puesto que, según los resultados obtenidos mediante las técnicas XRD y MAS NMR se observó que el óxido de sodio favorece la formación de un mayor contenido de fase vítrea. La elaboración de estas mezclas se llevó a cabo sustituyendo un 5 % y un 10 % en peso de la mezcla original por carbonato cálcico, lo que equivale a incorporar un 2.8 % y un 5.6 % en peso de CaO, respectivamente (ver Tabla 6.1.2). Los materiales producidos fueron caracterizados mediante XRD y ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR.

6.2.2.1 Caracterización mineralógica: XRD

En la Figura 6.2.11 se presentan los difractogramas generados por cada uno de los materiales vítreos obtenidos. A modo comparativo, en dicha Figura se incluyen los difractogramas de los vidrios obtenidos a 1250 ° C con sodio como único fundente.

A la vista de los difractogramas generados por los vidrios producidos y en comparación con los difractogramas generados por los vidrios de referencia (V1N-1250 y V2N-1250), todo parece indicar que la incorporación de un 5 % y un 10 % de carbonato cálcico (2.8 % y 5.6 % en peso de CaO) conlleva un evidente aumento del grado de vitrificación del

material. Cuando la incorporación de CaO es de un 5.6 % en peso, se detecta la aparición de la fase cristalina anortoclasa ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), pero únicamente cuando se parte de la composición más rica en arcilla, C1N (Ver Fig. 6.2.11 a).

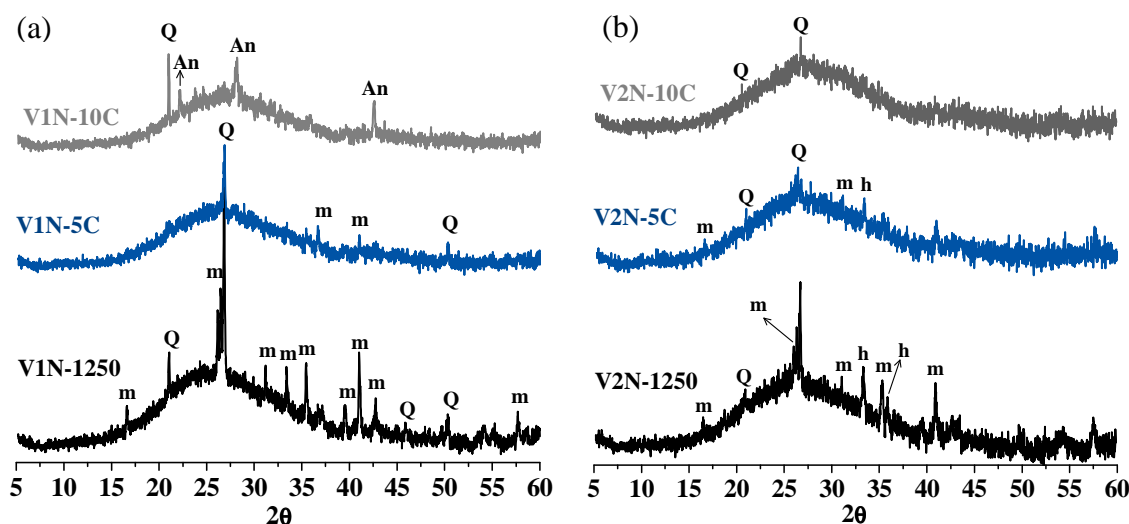


Fig. 6.2.11 Difractogramas generados por los vidrios producidos a la temperatura de 1250 ° C, a partir de las mezclas (a) C1N y (b) C2N en presencia de un 2.8 % y un 5.6 % de CaO (espectros azules y grises respectivamente) y en ausencia de CaO (espectros negros).

Leyenda: Q: cuarzo (SiO_2), m: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), h: hematite (Fe_2O_3), An: anortoclasa ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

6.2.2.2 Caracterización nanoestructural: MAS NMR

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras caracterizar mediante la técnica MAS NMR los vidrios producidos en presencia de una pequeña cantidad de CaO.

6.2.2.2 a) ^{27}Al MAS NMR

En la Figuras 6.2.12 (a) y (b) se presentan los espectros ^{27}Al MAS NMR de los vidrios sintetizados en presencia de un 5 % de carbonato cálcico. En dichas figuras se presentan también los espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a los vidrios de referencia (V1N-1250 y V2N-1250).

Los espectros recogidos en la Figura 6.2.12 revelan que la incorporación de un 5 % de carbonato cálcico no provoca cambios, al menos aparentemente, en el número de coordinación o en el entorno químico del núcleo ^{27}Al con respecto a los vidrios de

referencia (producidos a igual temperatura pero en ausencia de calcio) puesto que el desplazamiento químico al que aparecen las señales correspondientes al Al (IV) de los vidrios estudiados es prácticamente igual a aquel que exhiben los vidrios de referencia.

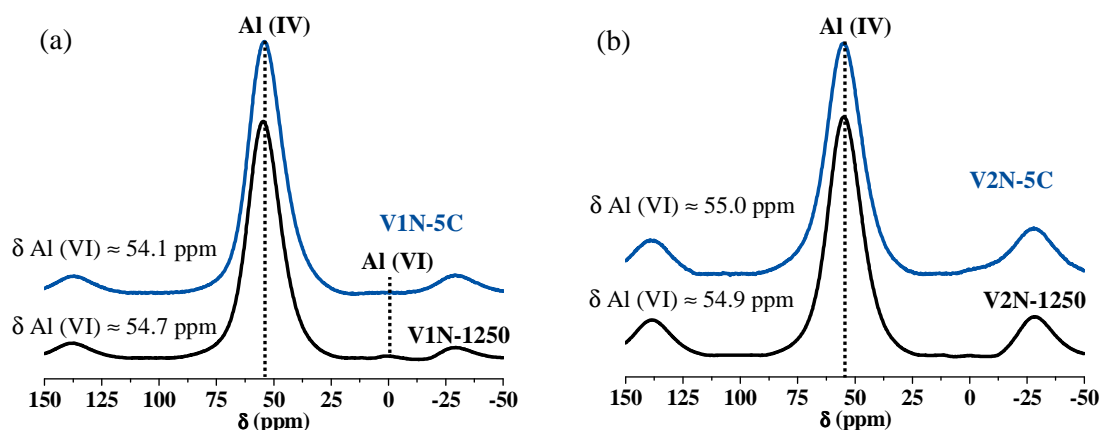


Fig 6.2.12 Espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los vidrios producidos a partir de las mezclas (a) C1N-5C y (b) C2N-5C (espectros azules). Los espectros negros se corresponden con los vidrios de referencia V1N-1250 y V2N-1250.

6.2.2.2. b) ^{29}Si MAS NMR

En la Figura 6.2.13 quedan recogidos los espectros ^{29}Si MAS NMR de los vidrios producidos en presencia de CaO.

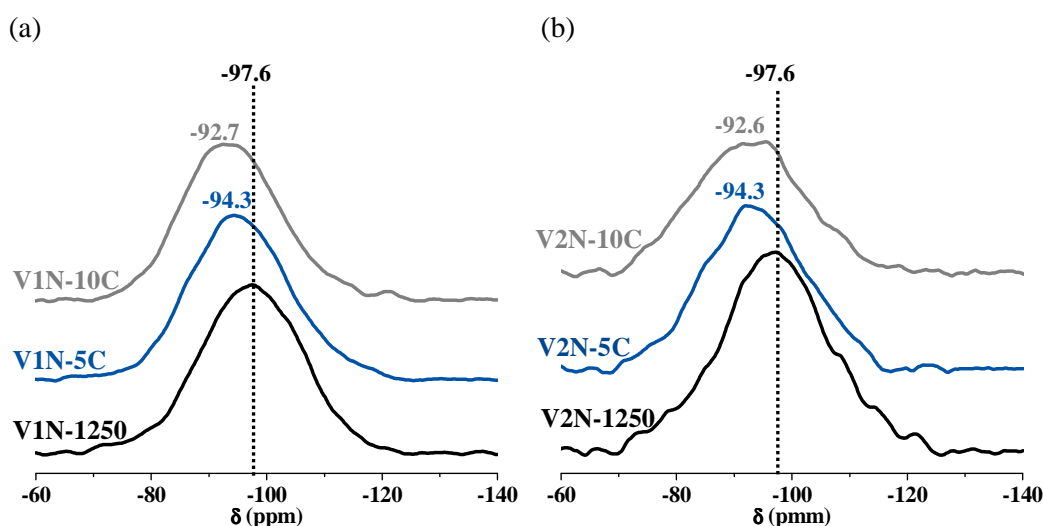


Fig 6.2.13 Espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los vidrios producidos empleando un 2.8 % y un 5.6 % de CaO (espectros azules y grises respectivamente). Los espectros negros se corresponden con los vidrios de referencia V1N-1250 y V2N-1250.

Al comparar los espectros generados por los vidrios producidos en presencia de un 2.8 % y un 5.6 % en peso de CaO (5C y 10C, respectivamente) con los vidrios de referencia, se detecta un desapantallamiento de la señal obtenida de aproximadamente 3 y 5 ppm, respectivamente, con independencia de la composición de la mezcla de partida (C1N o C2N). Los metales alcalino-térreos (Ca), en comparación con los metales alcalinos (Na, K), estabilizan de manera más efectiva los *oxígenos no puente* debido a su mayor poder polarizante (mayor relación carga/radio iónico) [1, 47, 59-64] por lo que la incorporación de dicho catión, podría estar favoreciendo la formación de especies de sílice menos polimerizadas. La presencia de núcleos de silicio menos polimerizados se traduce en el desapantallamiento del mismo y por lo tanto, en un desplazamiento de la señal de resonancia hacia valores de δ menos negativos [51, 54, 55]. No obstante, en base a que la incorporación de calcio es moderada, es de suponer que el silicio en este vidrio se encuentra formando unidades del tipo Q^4 mayoritariamente, aunque, como ya se ha comentado, no se puede descartar la presencia de tetraedros de sílice menos polimerizados.

Por otro lado, el desapantallamiento observado también puede ser debido a un incremento del porcentaje de núcleos de silicio rodeados por un mayor número de aluminios (Q^4 (4Al) y/o Q^4 (3Al)). Esta redistribución del aluminio con respecto al vidrio de referencia, podría justificarse en base a estudios previos en los que se ha constatado que el aluminio muestra una clara preferencia por unirse a tetraedros de sílice completamente polimerizados [59, 63, 65-67] de manera que, en los vidrios en los que el silicio presenta distintos grados de condensación, se produce una diferenciación entre zonas ricas en aluminio en las que predominan las unidades de silicio Q^4 y zonas ricas en sílice, con un menor grado de condensación (Q^n donde $n \leq 3$) [67]. De esta manera, la formación de núcleos de silicio menos polimerizados en estos materiales como consecuencia de la incorporación de una pequeña cantidad de calcio, podría estar provocando un incremento en el número de aluminios presentes en la segunda esfera de coordinación de los núcleos de silicio totalmente polimerizados.

6.3 SELECCIÓN DE MEZCLAS Y CONDICIONES DE PROCESADO

Según los resultados previamente descritos se puede concluir lo siguiente:

1. En relación al tipo de fundente:

a) La obtención de materiales vítreos a partir de los aluminosilicatos naturales empleados es, a priori, más favorable cuando se emplea sodio como catión modificador de la estructura puesto que, para una temperatura dada, el grado de vitrificación alcanzado con el sodio es aparentemente mayor que con el potasio y la cantidad de fases cristalinas generadas durante el proceso es, por el contrario, menor.

b) La incorporación de CaO como segundo catión modificador de la estructura favorece la formación de un mayor contenido de fase vítrea.

2. En relación a la temperatura de síntesis:

a) Una temperatura de trabajo de 1250 ° C parece ser inicialmente suficiente para producir vidrios cuando se parte de las composiciones C1N y C2N puesto que los difractogramas que generan los materiales sintetizados en estas condiciones así lo indican (perfil casi exento de picos de difracción).

b) Para una temperatura de trabajo de 1100 ° C, el grado de vitrificación es aparentemente menor puesto que el contenido de fases cristalinas es mayor.

c) El aumento de la temperatura de síntesis de 1250 ° C a 1400 ° C favorece, por norma general, un mayor grado de vitrificación del material obtenido.

3. En relación a la composición de la mezcla de partida:

a) Los materiales producidos a partir de la mezcla C1 presentan un mayor grado de cristalinidad que los materiales producidos a partir de la mezcla C2 lo que inicialmente podría atribuirse al mayor contenido de feldespato potásico (actúa como fundente) en esta última mezcla.

4. En relación a la estructura:

a) En los materiales vítreos producidos, el aluminio y el silicio están tetraédricamente coordinados y formando unidades estructurales completamente polimerizadas del tipo Q^4 , mayoritariamente.

b) Cuando se emplean fundentes alcalinos (sódicos o potásicos), la sílice se encuentra formando unidades estructurales del tipo $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$, mayoritariamente.

c) Cuando se incorpora calcio a la mezcla de partida, predominan los tetraedros de sílice del tipo $Q^4(4Al)$ y $Q^4(3Al)$. Muy probablemente, la incorporación adicional de metales alcalino-térreos en la mezcla de partida, da lugar a la generación de un pequeño porcentaje de tetraedros de sílice con un grado de condensación inferior.

En base a estas conclusiones se decidió seleccionar la mezcla C2N¹ para ser empleada como mezcla de partida en la síntesis de materiales vítreos que, posteriormente, serán investigados como potenciales cementos susceptibles de fraguar y endurecer por medio del proceso de activación alcalina. Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron 1250 ° C

¹ Una vez seleccionada la composición de la mezcla de partida y el tipo de fundente a emplear se sintetizaron una serie de vidrios sustituyendo el 1 % de borax (incorporado originalmente en la mezcla) por un 1 % adicional de óxido de sodio (1.8 % en peso de Na_2CO_3). Los resultados obtenidos no se presentan en esta memoria de tesis pero confirmaron que la eliminación del boro no da lugar a cambios significativos en los vidrios producidos por lo que, con el fin de simplificar la composición del material de partida, se consideró oportuna su eliminación.

y 1400 ° C. Así mismo, se seleccionó la mezcla C2N-10C (incorporación de un 5.6 % de CaO) para estudiar, en detalle, el efecto que induce la incorporación de CaO en la producción de vidrios y en la activación alcalina de los mismos. Esta última mezcla se tratará, únicamente, a una temperatura de 1250 ° C.

6.4 CEMENTOS ALCALINOS CON BASE VÍTREA

Tras los ensayos preliminares y en base a la información existente en torno a la activación alcalina de otros aluminosilicatos como son las cenizas volantes y el metacaolín, se puede concluir que los materiales silicoaluminosos producidos descritos en el apartado anterior, son fundamentalmente vítreos, al igual que lo son las cenizas volantes y por lo tanto, potencialmente reactivos ante el proceso de activación alcalina. Igualmente, mediante MAS NMR, se comprobó que dichos materiales presentan unas características estructurales inicialmente apropiadas para ser empleados como materiales de partida en dicho proceso.

En la Tabla 6.4.1 se recoge toda la información en torno a los materiales de partida, las condiciones de procesado y la denominación que, en adelante, recibirán los vidrios objeto de estudio en esta etapa de la investigación.

Tabla 6.4.1 Condiciones de procesado y denominación de los vidrios silicoaluminosos producidos

Mezcla	Composición (% en peso)	T (° C)	t (horas)	vidrio
C2N	46.9 % BC ₇₅₀ + 39.3 % KF + 13.8 % Na ₂ CO ₃	1250	1	α
C2N	46.9 % BC ₇₅₀ + 39.3 % KF + 13.8 % Na ₂ CO ₃	1400	1	β
C2N-10C	42.2 % BC ₇₅₀ + 35.4 % KF + 12.4 % Na ₂ CO ₃ + 10.0 % CaCO ₃	1250	1	λ

Los vidrios producidos fueron enfriados rápidamente y posteriormente, fueron molidos hasta que, como mínimo, el 80 % del material pasaba por el tamiz de 45 micras. La molienda se llevó a cabo empleando un molino de anillos (ver Cap. 3, Apartado 3.3).

La composición química de los vidrios obtenidos se determinó mediante XRF. Estos materiales fueron caracterizados desde el punto de vista de su reactividad mediante ataque químico selectivo con HF (1 % en volumen) y su mineralogía fue estudiada mediante XRD. Por último, también se presenta la información obtenida tras estudiar la morfología y composición de dichos vidrios mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). El estudio de la nanoestructura de estos materiales mediante MAS NMR se abordará más adelante junto con la discusión de los resultados obtenidos tras caracterizar los cementos alcalinos generados por activación de los vidrios.

En la Tabla 6.4.2 se da cuenta de la composición química de los vidrios α , β y λ , obtenida tras el correspondiente análisis mediante XRF. Tal y como era de esperar, la composición de dichos vidrios es muy similar a la de la mezcla de partida. Solamente se detecta un ligero incremento en el porcentaje de hierro con respecto a la mezcla de partida que, muy probablemente, se debe a la posible transferencia desde el cincel empleado para extraer los vidrios de los crisoles. La pequeña pérdida de peso que experimentan estos materiales (0.5 – 1.0 % en peso) se asocia con la evaporación de una pequeña cantidad de agua (proveniente de la humedad del medio) que ha podido quedar adsorbida en estos materiales durante el proceso de molienda.

Tabla 6.4.2 Composición química (en forma de óxidos) de los vidrios sintetizados

	Composición química (% en peso de óxidos)											SiO ₂ / Al ₂ O ₃
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Other	L.O.I ⁽¹⁾	
α	53.88	24.91	4.39	0.49	0.71	8.96	5.36	0.47	0.15	0.06	0.63	2.16
β	53.50	25.31	4.61	0.63	0.72	8.43	5.27	0.49	0.03	0.06	0.96	2.11
λ	50.83	23.40	4.26	0.55	6.43	8.30	5.12	0.40	0.16	0.07	0.48	2.17

(1) L.O.I: Pérdida de peso por calcinación a 1000 ° C durante una hora.

En la Figura 6.4.1 se recogen las fotografías correspondientes a cada uno de los vidrios sintetizados. Llama la atención que los vidrios sintetizados a la temperatura de 1250 ° C (vidrios α y λ) presentan una tonalidad verde mientras que el vidrio sintetizado a 1400 ° C (vidrio β) es de color marrón oscuro.



Fig. 6.4.1 Fotografías correspondientes a los vidrios α , β y λ .

El color verde de los vidrios α y λ viene dado por la presencia de hierro en diferentes estados de valencia. Este elemento adquiere una tonalidad azul, si se encuentra en estado de valencia Fe^{2+} o una tonalidad amarilla si se encuentra en estado de valencia Fe^{3+} . Ambas especies coexisten dentro de la matriz vítrea en una proporción variable y dentro de un equilibrio redox que es muy difícil desplazar en cualquiera de sus dos sentidos [1, 61]. El color verde de los vidrios obtenidos viene dado, por lo tanto, por la coexistencia de iones Fe^{2+} (azul) e iones Fe^{3+} (amarillo).

El color marrón que exhibe el vidrio β es más difícil de explicar. El color ámbar, que se puede presentar con mayor o menor intensidad (desde amarillo a casi negro) dependiendo de la composición del vidrio y de las condiciones de procesamiento del mismo, es debido a la combinación del hierro (Fe^{3+}) con el azufre en forma de sulfuro [1, 68-71]. No obstante, la coloración marrón de este vidrio también puede tener su origen en la formación de una pequeña cantidad de ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) [1], que otorga una coloración marrón al vidrio, o a la combinación de distintos iones cromóforos que, actuando conjuntamente, den lugar a la obtención de dicha tonalidad.

6.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS α , β y λ

6.4.1.1 Reactividad: Fase potencialmente reactiva y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo

La fase potencialmente reactiva de los vidrios producidos se determinó mediante un ataque químico selectivo con una disolución de ácido fluorhídrico al 1 % en volumen siguiendo el

protocolo experimental descrito en el Capítulo 4 de esta memoria de tesis (Apartado 4A.3). Este factor debería condicionar, de forma significativa, la capacidad cementante de estos materiales tras ser sometidos al proceso de activación alcalina. De igual manera, el lixiviado resultante fue analizado mediante ICP con el fin de cuantificar, específicamente, la cantidad de sílice y alúmina reactiva o lo que es lo mismo, el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo promedio de cada uno de los vidrios producidos. En la Tabla 6.4.3 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 6.4.3 Porcentaje de fase potencialmente reactiva en los vidrios α , β y λ . Porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 reactivo. Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo en peso de óxidos y ratio Si/Al molar. (Los porcentajes vienen expresados en peso de vidrio).

VIDRIO	% Fase reactiva	% SiO_2	% Al_2O_3	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Si/Al Reactivo (molar)
α	90.7	49.2	23.2	72.4	2.1	1.8
β	96.1	52.4	25.1	79.5	2.1	1.8
λ	96.7	49.8	21.8	71.6	2.3	1.9

Los resultados recogidos en la Tabla 6.4.3 revelan que, prácticamente la totalidad de cada uno de los materiales sintetizados se disuelve tras el ataque químico en HF (1 % en volumen) lo que refleja el alto grado de vitrificación de los mismos. En todos los casos, el porcentaje de material potencialmente reactivo es superior al 90 % siendo el vidrio β , el que exhibe un mayor porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ solubilizado en HF al 1%. El porcentaje de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ solubilizado en HF es ligeramente inferior en el caso del vidrio α , lo cual, es coherente con la presencia de fases cristalinas, tales como la mullita, insolubles bajo las condiciones experimentales establecidas (ver Cap. 4A, apartado 4A.3.2.1). Por último, el porcentaje de sílice y alúmina solubilizado en el caso del vidrio λ es muy similar al del vidrio β , pero hay que tener presente que el porcentaje de sílice y alúmina total de este vidrio es inferior al de los vidrios anteriormente descritos como consecuencia de la incorporación de un 10 % de CaCO_3 en la mezcla de partida (ver Tabla 6.4.2). El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo promedio tiene, en todos los casos, un valor de aproximadamente 2, siendo el vidrio λ el que presenta un mayor ratio.

Estos resultados permiten por tanto intuir, que los materiales sintetizados presentarán una cierta reactividad ante el proceso de activación alcalina y unas características composicionales y de reactividad inicialmente adecuadas para su empleo en el proceso de activación alcalina [72-75].

6.4.1.2 Caracterización mineralógica

Los difractogramas generados por la mezcla de partida C2N y los vidrios producidos a partir de la misma (vidrios α , β y λ) se presentan en la Figura 6.4.2. Según el estudio mineralógico realizado mediante XRD, queda patente la importante modificación que sufre la mezcla de partida como consecuencia de los distintos tratamientos térmicos a los que ha sido sometida.

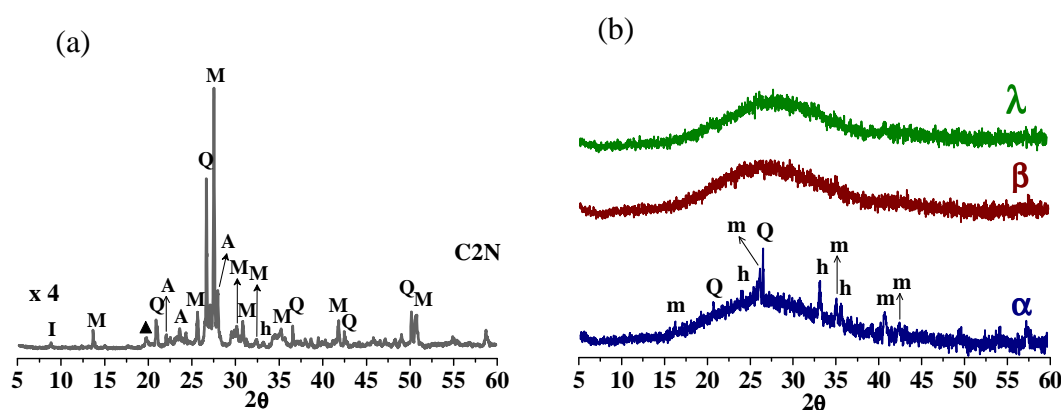


Fig. 6.4.2 Difractogramas generados por (a) la mezcla de partida C2N y (b) los vidrios producidos a partir de la misma a 1250 ° C (α), a 1400 ° C (β) y a 1250 ° C en presencia de cálcico (λ).

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), I: Illita [$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$], h: hematite (Fe_2O_3), M: Microclina (KAlSi_3O_8), A: Albite ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$), ▲: Moscovita deshidroxilada ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), m: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

Tal y como se explicó en el Apartado 6.2 de este Capítulo, la mezcla C2N presenta una elevada cristalinidad y está compuesta mayoritariamente por fases tales como la microclina, el cuarzo, la illita y la albita. En menor proporción, se detecta también la presencia de moscovita y hematite.

Cuando dicha mezcla se somete a un tratamiento térmico a la temperatura de 1250 ° C y posterior enfriamiento brusco (Fig. 6.4.2 b, vidrio α), el grado de cristalinidad del material

producido disminuye notablemente con respecto a la mezcla de partida y consecuentemente, aparece una fase vítrea cuya formación queda patente con la aparición de un amplio halo comprendido en el intervalo de $2\theta = 17^\circ - 37^\circ$ en el correspondiente difractograma. Como fases cristalinas (minoritarias en este material) se detectan mullita, hematite y cuarzo. La mullita no forma parte de la mezcla de partida, por lo que es obvio que se ha formado durante el proceso de vitrificación. Analizando este difractograma, llama la atención la enorme similitud que presenta con el difractograma característico de una ceniza volante como la empleada en esta memoria de tesis (Capítulo 4A, Apartado 4A.2.2).

Cuando la mezcla de partida se somete al tratamiento térmico a 1250°C , pero en presencia de un 5.6 % de óxido de calcio (Fig. 6.4.2 (b), vidrio λ), no se detecta fase cristalina alguna y lo mismo ocurre cuando la temperatura de trabajo es de 1400°C (Fig. 6.4.2 b, vidrio β). La aparente ausencia de fases cristalinas o el bajo porcentaje en el que pueden estar presentes, indica el alto grado de vitrificación de estos materiales.

6.4.1.3 Microscopía electrónica: SEM y TEM

La morfología de los vidrios sintetizados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio de emisión de campo. Puesto que el microscopio utilizado dispone de un analizador de energías dispersivas (SEM-EDX), se realizó, de manera simultánea, un primer análisis elemental de los materiales estudiados mediante esta misma técnica. Aunque los resultados composicionales obtenidos mediante microanálisis o mapping bajo la técnica de SEM son solo aproximados, pueden aportar una idea orientativa en torno a la distribución de cada uno de los elementos presentes en estos materiales. Cada uno de los vidrios obtenidos fue igualmente analizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDX) con el fin de cuantificar, con mayor precisión, la composición elemental de dichos materiales y de observar la homogeneidad composicional de los mismos. La discusión de los resultados obtenidos se realiza en función de la temperatura de síntesis y de la incorporación de CaO en la mezcla de partida.

6.4.1.3 a) Efecto de la temperatura de síntesis en la morfología de los vidrios producidos

Las micrografías recogidas en las Figuras 6.4.3 y 6.4.4 se corresponden, respectivamente, con los vidrios sintetizados a partir de una misma mezcla pero a distinta temperatura: vidrio α ($T^a = 1250^\circ\text{C}$) y vidrio β ($T^a = 1400^\circ\text{C}$).

A la vista de las micrografías obtenidas, el primer punto a destacar es que los materiales sintetizados se componen, casi exclusivamente, de una fase vítrea de aspecto denso y compacto. No obstante, en ambos casos se detectan heterogeneidades en forma de fases cristalinas cuya abundancia parece estar condicionada por la temperatura del tratamiento térmico llevado a cabo de manera que, aparentemente, disminuyen al aumentar dicha temperatura.

En ambos vidrios se detectó, puntualmente, una fase cristalina con morfología en forma de agujas que, según los microanálisis, es rica en azufre y sodio (Fig. 6.4.3 punto 2, Fig. 6.4.4, punto 3). El azufre de esta fase cristalina tiene su origen en la arcilla BC₇₅₀ (ver Cap. 4A, Tabla 4A.1.3). En el vidrio α también se detectó la presencia de una fase que cristaliza bajo la forma de pseudo cubos de aristas redondeadas y que es muy rica en hierro por lo que ha de tratarse de hematite, fase cristalina detectada en este material mediante XRD (ver Fig. 6.4.2).

En el vidrio β se detectaron partículas compuestas fundamentalmente por sodio (Fig. 6.4.4, punto 2) lo que indica que no todo el sodio presente en la mezcla de partida pasa a formar parte de la estructura vítrea.

Analizando en detalle la superficie de los materiales estudiados, se puede apreciar que la superficie de la fase vítrea producida no es totalmente uniforme ya que, en ambos casos, se pueden apreciar microcanales interconectados (Fig. 6.4.3 punto 1) o incluso fases submicroscópicas diferenciadas (Fig. 6.4.4 punto 1) que ponen de manifiesto que la fase vítrea obtenida no es rigurosamente homogénea como consecuencia de una posible segregación de fases.

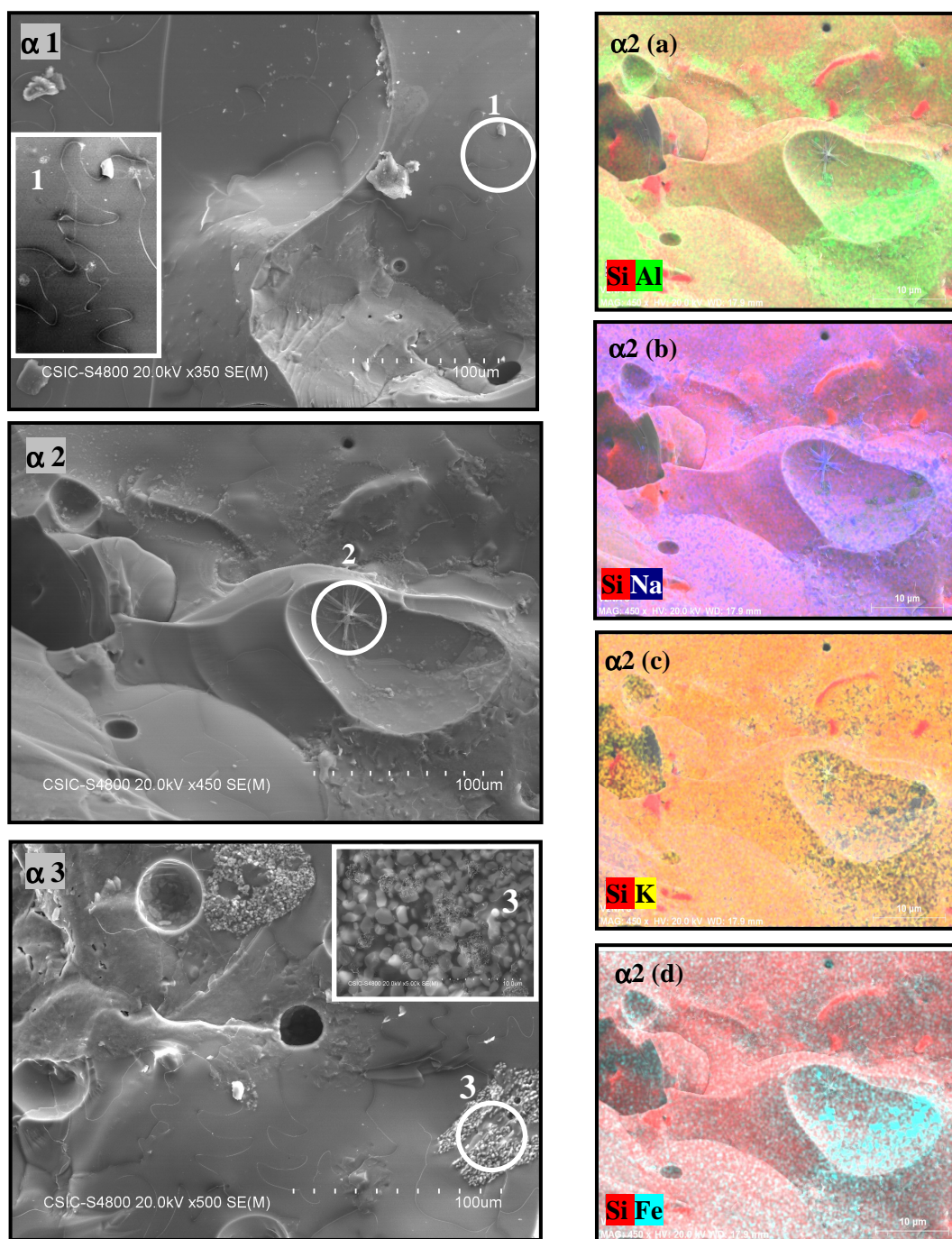


Fig.6.4.3 Micrografías correspondientes al vidrio α . Las micrografías denominadas como $\alpha 2$ (a), $\alpha 2$ (b) $\alpha 2$ (c) y $\alpha 2$ (d) representan los resultados obtenidos tras efectuar un mapping sobre la micrografía $\alpha 2$ y verificar la distribución del silicio, aluminio, sodio, potasio y hierro en el vidrio.

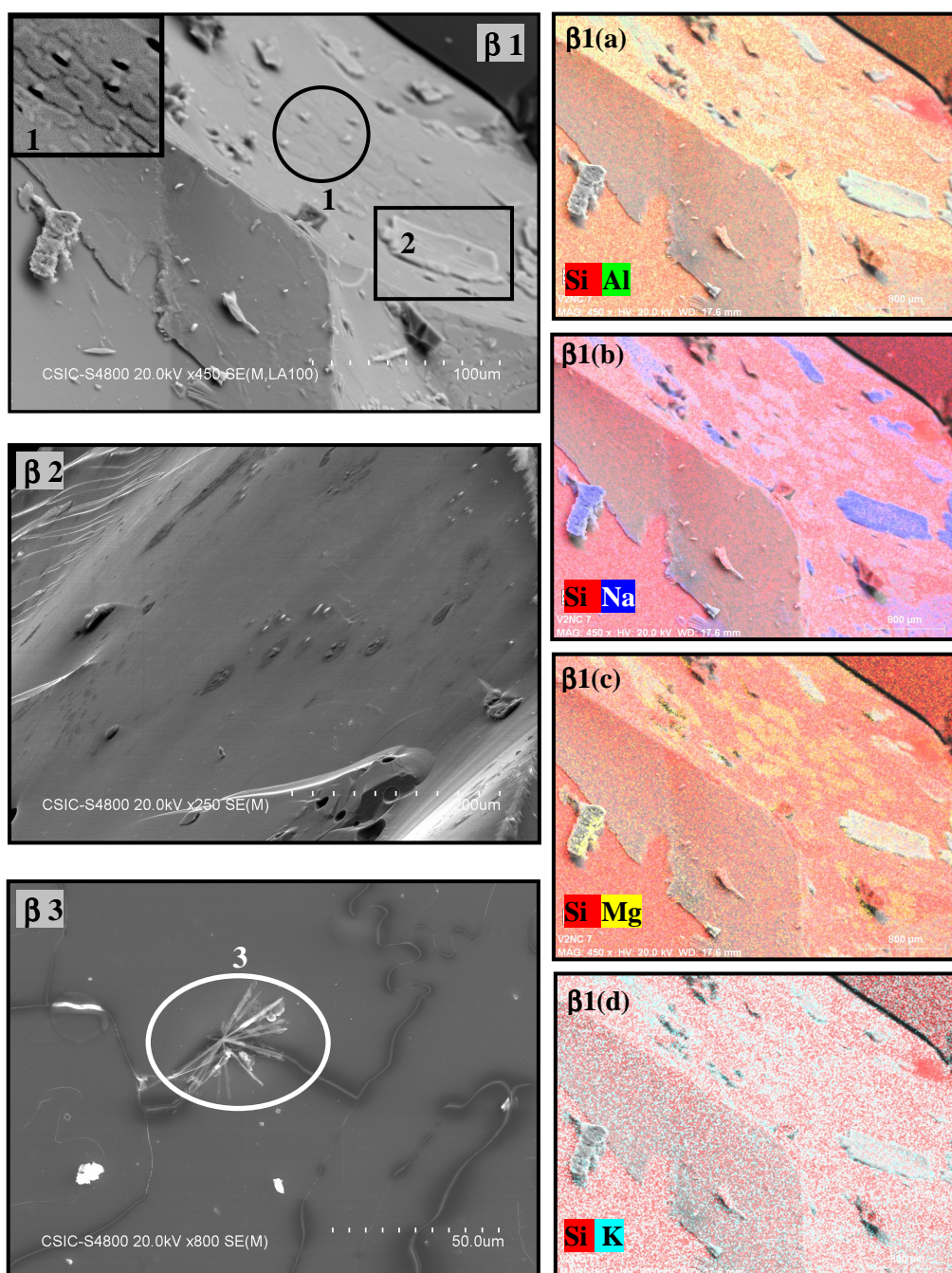


Fig. 6.4.4 Micrografías correspondientes al vidrio β . Las micrografías denominadas como $\beta 1$ (a), $\beta 1$ (b) $\beta 1$ (c) y $\beta 1$ (d) representan los resultados obtenidos tras efectuar un mapping sobre la micrografía $\beta 1$ y verificar la distribución del silicio, aluminio, sodio, magnesio y potasio en el vidrio.

La segregación de fases es la consecuencia de un proceso de inmiscibilidad entre líquidos de distinta composición y diferente tensión interfacial que favorece la segregación [1, 76, 77]. A este respecto, es importante añadir que los materiales empleados para la síntesis de

los vidrios (feldespato potásico y arcilla) presentan una granulometría muy fina que favorece la rápida fusión de la mezcla y por lo tanto un aumento rápido de la viscosidad del fundido lo que dificulta la homogeneización del mismo [1].

Con el fin de estudiar en mayor detalle la distribución de los elementos mayoritarios en la fase vítrea se realizó un mapping de una de las micrografías correspondientes a cada uno de los vidrios estudiados.

Las micrografías $\alpha 2(a)$, $\alpha 2(b)$, $\alpha 2(c)$ y $\alpha 2(d)$ de la Figura 6.4.3 representan, respectivamente, la distribución del silicio-aluminio, silicio-sodio, silicio-potasio y silicio-hierro en el vidrio α . Tal y como se puede apreciar en la micrografía $\alpha 2(a)$, la distribución del silicio (rojo) y el aluminio (verde) no es completamente homogénea puesto que se pueden diferenciar zonas en las que predomina uno u otro elemento. Esta heterogeneidad composicional va a influir en el comportamiento de este material ante el proceso de activación alcalina y más concretamente, en la composición de los productos de reacción obtenidos mediante dicho proceso tal y como se verá más adelante. En las micrografías $\alpha 2(b)$ y $\alpha 2(d)$ se pueden apreciar depósitos donde predomina el sodio (azul oscuro) y el hierro (azul claro) respectivamente, lo que indica que estos elementos tampoco se distribuyen de una forma totalmente homogénea en el vidrio sintetizado. Ya se comentó anteriormente, que al menos parte del hierro presente en este vidrio está como hematite y por lo tanto, no forma parte de la red vítrea.

Las micrografías $\beta 1(a)$, $\beta 1(b)$, $\beta 1(c)$ y $\beta 1(d)$ de la Figura 6.4.4 representan la distribución del silicio-aluminio, silicio-sodio, silicio-magnesio y silicio-potasio, respectivamente. Los resultados obtenidos tras realizar un mapping sobre la micrografía $\beta 1$ revelan que las segregaciones observadas en la micrografía $\beta 1$ están compuestas por sílice y magnesio fundamentalmente. Según los estudios realizados en torno a la inmiscibilidad de fases en los vidrios [64, 76], los cationes con mayor poder polarizante, como son los alcalino-térreos (Mg y Ca), favorecen la segregación de fases frente a los metales alcalinos, por lo que es coherente que las segregaciones detectadas en este material contengan magnesio.

Los diagramas ternarios de composición Si-Al-Ca (% molar) de las Figuras 6.4.5 y 6.4.6 recogen los resultados obtenidos tras analizar la composición de los vidrios α y β mediante TEM/EDX. El sodio no se incluye en estas representaciones, dada su volatilidad y por lo tanto, la baja precisión en la medida de este elemento. El calcio no presenta este problema y su inclusión en el diagrama responde a fines comparativos con el vidrio λ que será discutido más adelante.

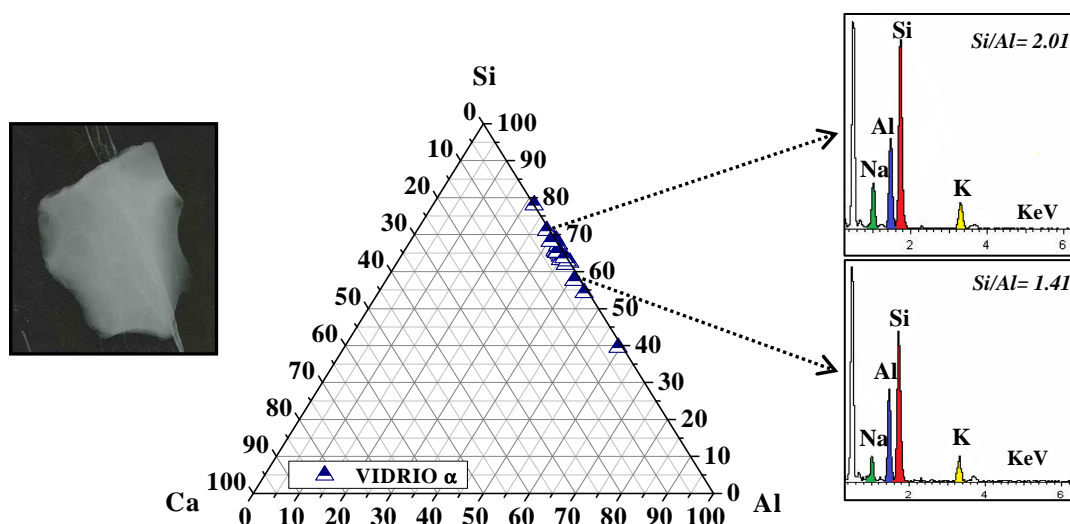


Fig. 6.4.5 Situación composicional del vidrio α en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). Datos obtenidos mediante TEM y microanálisis de algunas de las partículas analizadas. Micrografía correspondiente a una partícula de vidrio α .

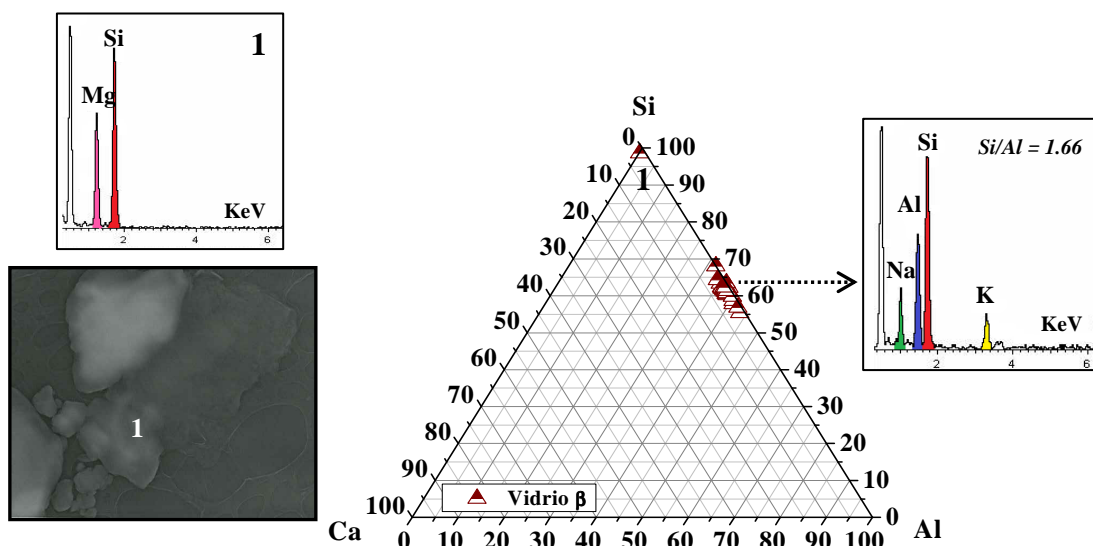


Fig. 6.4.6. Situación composicional del vidrio β en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). Datos obtenidos mediante TEM y microanálisis de algunas de las partículas analizadas. La micrografía presentada se corresponde con la fase silicatada detectada.

Los resultados obtenidos mediante TEM-EDX muestran que, tal y como era de esperar, las partículas de vidrio analizadas están formadas por silicio y aluminio mayoritariamente. El análisis mediante TEM-EDX del vidrio α reveló, además, la presencia de partículas cristalinas de hematite que dada su composición, no se muestran en el diagrama.

En el caso del vidrio β , no se detectaron partículas de hematite pero sí se detectó la presencia de una partícula cristalina compuesta mayoritariamente por sílice y magnesio (ver micrografía recogida en la Fig. 6.4.6). La ausencia de aluminio en esta partícula parece indicar que el tratamiento térmico al que fue sometida la mezcla de partida (1400 °C) favoreció la segregación parcial de la sílice presente en el sistema dando lugar a la formación de una fase silicatada. Esta observación es coherente con los resultados obtenidos al analizar este vidrio mediante SEM (ver Fig. 6.4.4, punto 1).

En la Figura 6.4.7 (a) y (b) se representa el ratio Si/Al molar de cada una de las partículas analizadas mediante TEM-EDX correspondientes a los vidrios α y β respectivamente. En estas representaciones únicamente se incluyen las partículas carentes de patrón de difracción (amorphas) correspondientes a la fase vítrea producida. Los resultados obtenidos corroboran el hecho de que las fases vítreas sintetizadas no son rigurosamente homogéneas, puesto que los puntos que representan la relación Si/Al de cada una de las partículas analizadas presentan una cierta dispersión.

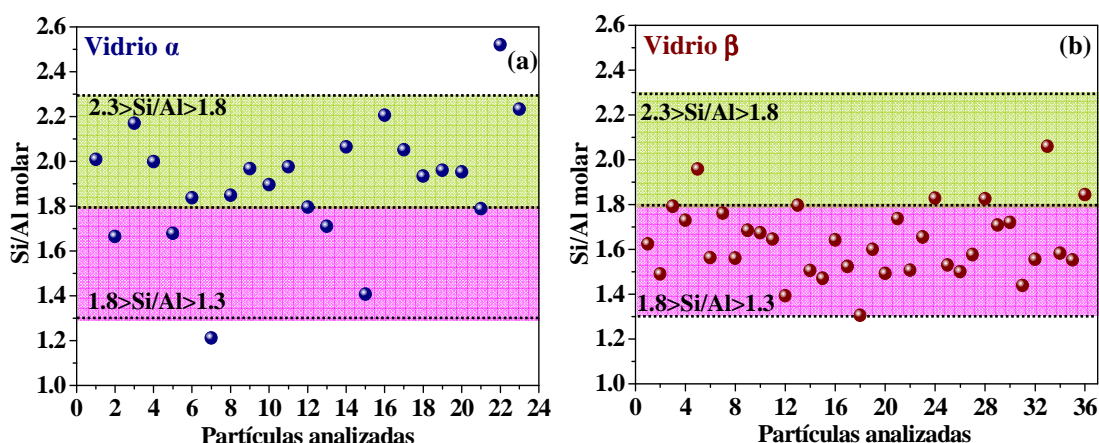


Fig. 6.4.7 Ratios Si/Al (molar) calculados a partir de los resultados obtenidos mediante TEM-EDX para cada una de las partículas de vidrio (a) α y (b) β analizadas.

En ambas gráficas se delimitaron dos zonas composicionalmente diferenciadas; Una zona más rica en sílice que engloba las partículas con ratios Si/Al comprendidos en el intervalo $[2.3 > \text{Si/Al} > 1.8]$ y otra zona que engloba el rango composicional comprendido en el intervalo $[1.8 > \text{Si/Al} > 1.3]$. Comparando ambas gráficas se observa que la mayoría de las partículas correspondientes al vidrio α caen dentro de la zona composicional más rica en sílice mientras que la mayoría de las partículas analizadas del vidrio β caen en el intervalo composicional $[1.8 > \text{Si/Al} > 1.3]$.

Más concretamente, el 74 % de las partículas del *vidrio α* analizadas presentan un ratio Si/Al promedio de 2.02 ± 0.18 y el 26 % de las partículas restantes exhiben un ratio Si/Al promedio de 1.52 ± 0.14 . Esto es indicativo de que en este vidrio en cuestión, el silicio y el aluminio no se distribuyen de una manera completamente homogénea tal y como se constató al estudiar este vidrio mediante SEM-EDX (ver Fig. 6.4.3, micrografía α -2 a). De manera análoga a lo observado tras caracterizar las arcillas investigadas en esta tesis doctoral tras ser sometidas a una temperatura de 1250 ° C (ver Capítulo 4A, Apartados 4A.1.4 y 4A.3.2.2), la cristalización de mullita en este material (fase cristalina rica en aluminio) implica la captación de aluminio de la fase vítrea generada en los mismos. Esto justifica que dicha fase exhiba ligeras variaciones composicionales locales, es decir, zonas más ricas en un elemento u otro tal y como ya se ha constatado por SEM (Fig. 6.4.3, micrografía α 2 a).

En el caso del vidrio β , el ratio Si/Al promedio obtenido mediante TEM-EDX tiene un valor de 1.65 ± 0.14 , valor ligeramente inferior al que cabría esperar inicialmente atendiendo al valor del ratio Si/Al promedio de este vidrio calculado mediante ataque químico con HF 1 % en volumen ($\text{Si/Al} = 1.8$, ver Tabla 6.4.3). Tal y como se mencionó anteriormente, en este vidrio se detectó la presencia de una fase cristalina silicatada carente de aluminio cuya presencia parece sugerir que, en las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis de este vidrio, parte de la sílice segregó. La segregación de parte de la sílice y por lo tanto la formación de fases silicatadas, podría justificar el descenso en el ratio Si/Al de las partículas de vidrio analizadas de este material. Además, el hecho de que el ratio Si/Al determinado mediante ataque químico selectivo sea

ligeramente superior al determinado mediante TEM-EDX, parece sugerir que esta fase silicatada se disuelve, al menos parcialmente, en HF al 1 % en volumen.

6.4.1.3 b) Efecto de la incorporación de calcio en la mezcla de partida

En la Figura 6.4.8 se presentan algunas de las micrografías más representativas del vidrio sintetizado a 1250 ° C en presencia de una pequeña cantidad de óxido de calcio (vidrio λ).

El vidrio λ , al igual que los vidrios anteriormente discutidos, presenta un aspecto denso y compacto. En este caso también se detecta la presencia de posibles segregaciones como la recogida en la micrografía $\lambda 3$ debidas, muy probablemente, a variaciones locales en la composición del fundido y por lo tanto en la viscosidad del mismo. No obstante, tal y como se puede apreciar en los microanálisis recogidos en la Figura 6.4.9 que representan los puntos 2, 3, 4 y 5 de la micrografía $\lambda 3$, respectivamente, dichas variaciones composicionales son muy ligeras. Cabe destacar que el contenido de azufre y potasio es superior en la fase dispersa así como el ratio Si/Al de la misma.

En este vidrio, también se detectó la presencia de pequeñas partículas compuestas por calcio y oxígeno lo cual indica que no todo el calcio se ha incorporado en la matriz vítrea (micrografía $\lambda 2$, punto 1). No obstante, la presencia de heterogeneidades en este vidrio es aparentemente menor que en el vidrio α (sintetizado a igual temperatura pero en ausencia de CaO).

Sobre la superficie del vidrio recogida en la micrografía $\lambda 2$ se realizó un mapping elemental con el fin de comprobar, de manera aproximada, la forma en la que se distribuyen cada uno de los elementos mayoritarios en este material. Los resultados obtenidos quedan recogidos en las micrografías $\lambda 2(a)$, $\lambda 2(b)$, $\lambda 2(c)$ y $\lambda 2(d)$, micrografías en las que se representan las distribuciones silicio (rojo)-aluminio (verde), silicio (rojo)-sodio (azul), silicio(rojo)-potasio (amarillo) y silicio (rojo)-calcio (azul claro) respectivamente.

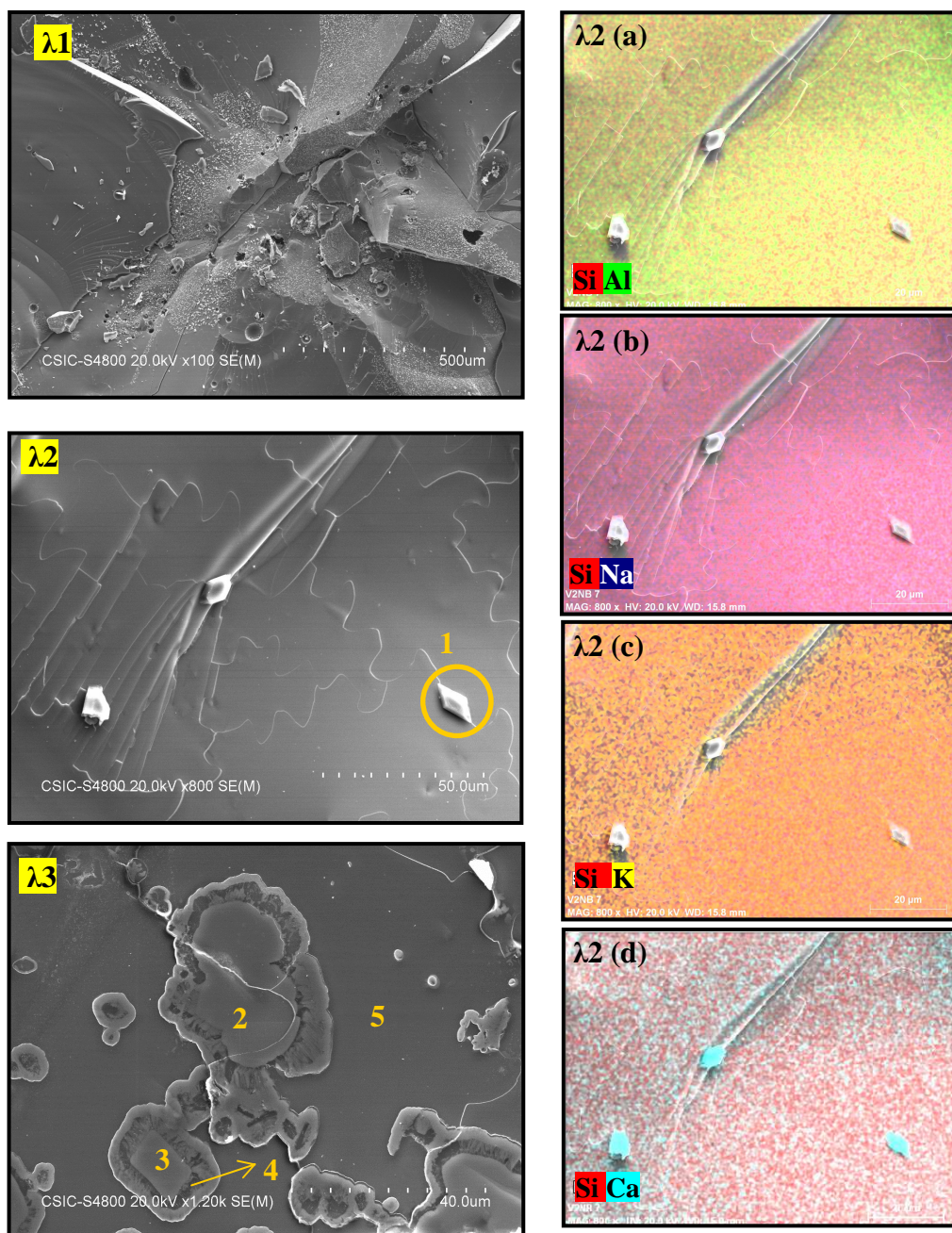


Fig. 6.4.8 Micrografías correspondientes al vidrio λ . Las micrografías denominadas como $\lambda 2(a)$, $\lambda 2(b)$, $\lambda 2(c)$ y $\lambda 2(d)$ representan los resultados obtenidos tras efectuar un mapping sobre la micrografía $\lambda 2$ y verificar la distribución del silicio, aluminio, sodio, potasio y hierro en el vidrio.

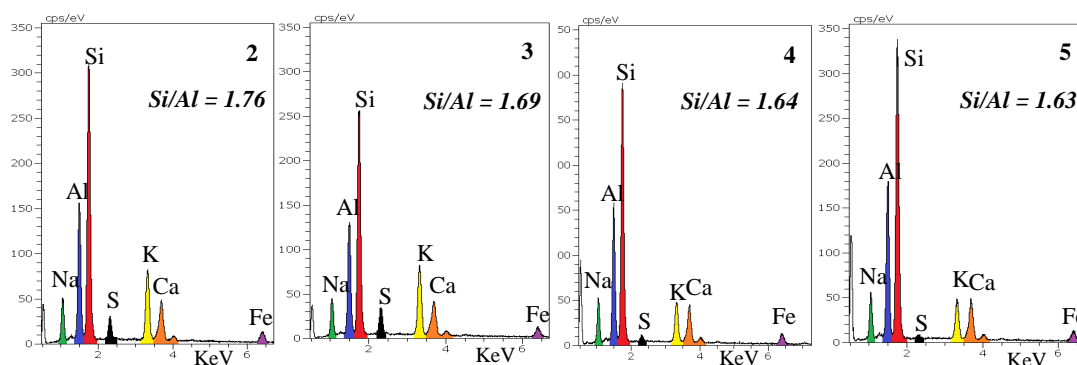


Fig. 6.4.9 Microanálisis obtenidos mediante SEM/EDX correspondientes a los puntos 2, 3, 4 y 5 de la micrografía $\lambda 3$.

Por comparación con el vidrio α (Fig. 6.4.3), los resultados obtenidos en este caso parecen indicar que la incorporación de CaO en la mezcla de partida favorece la formación de un material aparentemente más homogéneo que el obtenido en su ausencia, ya que los elementos están distribuidos de una manera uniforme. En la micrografía $\lambda 2$ (d) se puede apreciar con claridad como parte del calcio se incorpora en la red vítrea y otra parte permanece como óxido de calcio.

Los resultados obtenidos tras estudiar la composición química del vidrio λ mediante TEM-EDX quedan recogidos el diagrama ternario Si-Al-Ca (% molar) de la Figura 6.4.10.

Si se compara el diagrama ternario representado para el vidrio λ con el del vidrio α (ver Fig. 6.4.5), sintetizado a igual temperatura pero en ausencia de calcio adicional, no se observan grandes diferencias salvo la mayor cantidad de calcio presente en la fase vítrea del vidrio λ , tal y como era de prever. Mediante esta técnica se detectaron también una serie de partículas con un cierto patrón de difracción y compuestas mayoritariamente por aluminio y oxígeno (punto 1 del diagrama ternario de la Fig. 6.4.10) por lo que podrían asociarse con la formación de una pequeña cantidad de alúmina (Al_2O_3). Esta fase no ha sido detectada previamente por SEM, XRD o NMR por lo que, muy probablemente, se forma una cantidad muy pequeña de la misma.

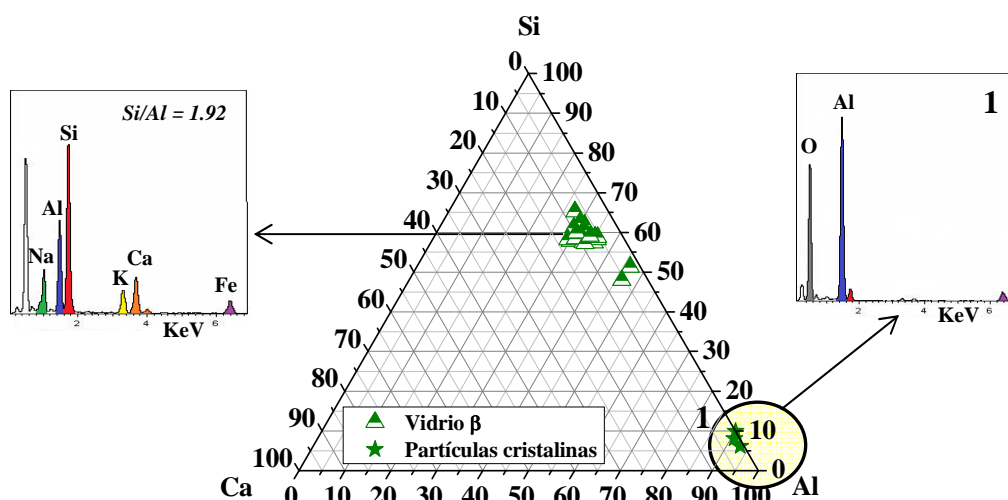


Fig. 6.4.10 Situación composicional del vidrio λ en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). Datos obtenidos mediante TEM y microanálisis de algunas de las partículas analizadas.

En la Figura 6.4.11 (a) y (b) se representan los ratios Si/Al y Ca/Si (molar) de cada una de las partículas de vidrio analizadas (en este caso no se incluyen las partículas cristalinas detectadas, únicamente las de vidrio).

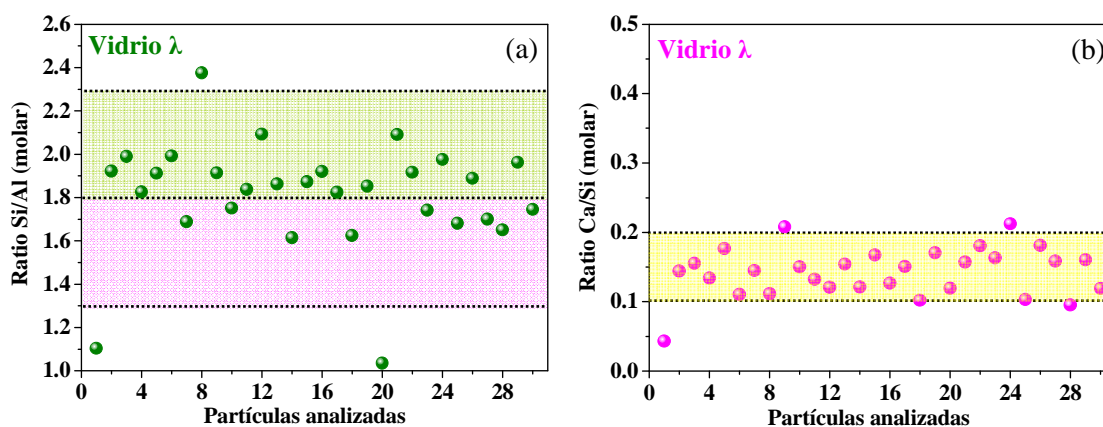


Fig. 6.4.11 (a) Ratio Si/Al y Ca/Si (molar) de las partículas del vidrio λ analizadas mediante TEM-EDX.

Según los resultados obtenidos, la distribución de los ratios Si/Al del vidrio λ es muy similar a aquella que exhibía el vidrio α . De forma análoga a lo observado para el caso del vidrio α , la mayoría de las partículas del vidrio λ analizadas presentan un ratio Si/Al comprendido entre 1.8 y 2.2 ($\approx 70\%$) aunque también se detectan partículas vítreas con ratios Si/Al menores. No obstante, cabe destacar que el ratio Si/Al promedio de las partículas que exhiben un ratio Si/Al inferior a dos en el vidrio λ (1.69 ± 0.05) es

sensiblemente superior al de aquellas que presentan un ratio Si/Al inferior a dos en el vidrio α (1.52 ± 0.14), es decir, el ratio Si/Al promedio del vidrio λ es ligeramente superior al del vidrio α tal y como se constató mediante ataque químico selectivo (ver Tabla 6.4.3). Esta diferencia entre ambos vidrios es interesante puesto que, inicialmente, un mayor ratio Si/Al promedio debería repercutir positivamente en el desarrollo mecánico resistente de un cemento alcalino producido a partir de este material, tal y como se ha observado en los Capítulos anteriores.

A la vista de los valores del ratio Ca/Si para cada una de las partículas analizadas mediante TEM-EDX (Fig. 6.4.11 b), todo parece indicar que el calcio incorporado en la mezcla de partida se distribuye de manera más o menos uniforme en la red vítrea generada, de manera que el valor de dicho ratio se encuentra comprendido, mayoritariamente, en el intervalo $0.1 < \text{Ca/Si} < 0.2$.

6.4.2 ACTIVACIÓN ALCALINA

A lo largo de este Apartado se presentan los resultados obtenidos tras activar alcalinamente los vidrios silicoaluminosos α , β y λ y caracterizar los productos de reacción generados durante dicho proceso.

6.4.2.1 Condiciones de trabajo

En base a los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo experimental recogido en los Capítulos anteriores, se seleccionaron las condiciones de procesado recogidas en la Tabla 6.4.4 para llevar a cabo el proceso de activación alcalina.

Con las pastas obtenidas tras mezclar cada uno de los vidrios (ya en forma pulverulenta) con la disolución de NaOH 8M (N8) se prepararon probetas prismáticas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ que fueron introducidas en contenedores herméticos (conteniendo agua para mantener una humedad superior al 90 %) y colocados en el interior de una estufa a 85°C .

Tabla 6.4.4 Condiciones de procesado (ratio “S/B”, activador alcalino y tiempo/temperatura de curado) seleccionadas.

VIDRIO	Activadores alcalinos ^(a)	Ratio “S/B” ^(b)	Temperatura de curado	Tiempo de curado
α	N8	0.35	85 ° C	20 horas
β	N8	0.35	85 ° C	20 horas
λ	N8	0.35	85 ° C	20 horas

(a): N8 = NaOH 8M; (b) “S/B” = ratio “disolución alcalina/conglomerante”

Concluido el tiempo de curado (20 horas), los cementos obtenidos fueron sometidos a los correspondientes ensayos mecánicos y parte de los mismos fue congelado con acetona/etanol para detener el posible avance de las reacciones químicas y poder caracterizar los productos de reacción mediante XRD, FTIR, MAS NMR, SEM y TEM. La denominación de cada uno de los cementos alcalinos producidos queda recogida en la Tabla 6.4.5.

Tabla 6.4.5 Denominación de los cementos obtenidos mediante activación alcalina de los vidrios α , β y λ .

Denominación del cemento	Características
α - N8	Vidrio α (1250 ° C) activado con la disolución N8
β - N8	Vidrio β (1400 ° C) activado con la disolución N8
λ - N8	Vidrio λ (5.6 % CaO; 1250 ° C) activado con la disolución N8

6.4.2.2 Resistencia mecánica a compresión y grado de reacción

En la Figura 6.4.12 se representan los resultados obtenidos tras romper a compresión los cementos alcalinos producidos a partir de los vidrios silicoaluminosos sintetizados en el laboratorio. Dichos resultados revelan que los vidrios α , β y λ son susceptibles de ser activados alcalinamente ya que después de 20 horas a 85 ° C fraguan y endurecen dando lugar a materiales con resistencias mecánicas significativas.

A la vista de los resultados recogidos en la Figura 6.4.12, queda patente que las resistencias a compresión que desarrollan los cementos alcalinos preparados a partir de los vidrios α y β no difieren significativamente entre si (≈ 15 MPa) luego, en base a la resistencia a compresión registrada para estos cementos, se puede concluir que el aumento de la

temperatura de síntesis del vidrio de partida en 150 ° C, no conlleva mejora alguna en la resistencia a compresión del cemento alcalino obtenido. No obstante, cabe destacar que la resistencia a compresión que desarrollan ambos cementos es muy superior a la resistencia a compresión que desarrolla el cemento producido a partir de la arcilla BC₇₅₀ (~ 2.5 MPa) y el feldespato potásico térmicamente tratado a una temperatura de 1250 ° C (~ 2.5 MPa), aluminosilicatos a partir de los cuales se elaboraron los vidrios investigados.

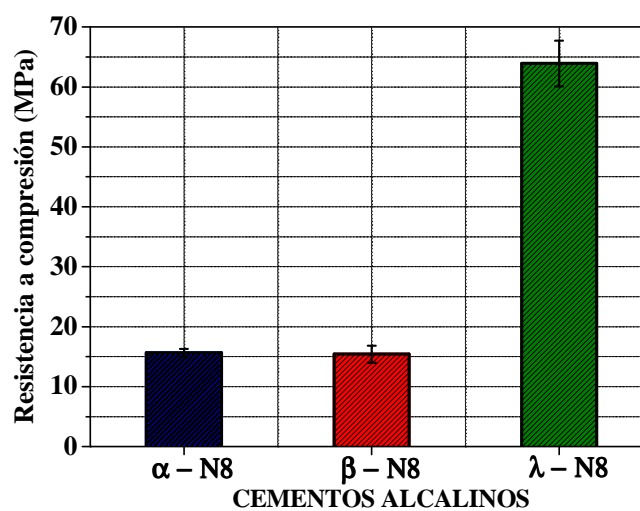


Fig. 6.4.12 Resistencias mecánicas a compresión desarrolladas por los cementos alcalinos α-N8, β-N8 y λ-N8 tras un proceso de curado de 20 horas a 85 ° C.

La incorporación de una pequeña cantidad de CaO (5.6 % en peso) en el vidrio de partida, da lugar a la obtención de un cemento con una resistencia a compresión muy elevada y superior a la de la mayoría de cementos comerciales, ya sea Pórtland o alcalino. Tras un proceso de curado de 20 horas, este cemento desarrolla una resistencia a compresión de de 64 MPa aproximadamente. Puesto que la única diferencia entre el cemento α-N8 y el cemento λ-N8 es la presencia de calcio en el vidrio de partida, la diferencia en la resistencia a compresión hallada entre estos materiales ha de encontrar justificación en el papel que dicho elemento juega en el proceso reactivo en medios altamente alcalinos.

Tal y como se ha constatado a lo largo de esta memoria de tesis en varias ocasiones, el ratio Si/Al de los conglomerantes de partida juega un papel determinante en el desarrollo mecánico resistente de los cementos alcalinos. Mediante TEM/EDX y ataque químico

selectivo con HF 1 % (v/v) se ha constatado que el ratio Si/Al promedio del vidrio λ es superior al de los vidrios α y β lo que puede justificar, al menos parcialmente, la obtención de un cemento con una mayor resistencia a compresión. Aun así, el extraordinario desarrollo mecánico de este material hace sospechar que otros factores están favoreciendo dicho desarrollo puesto que la resistencia a compresión del cemento obtenido es inusualmente elevada.

En la Tabla 6.4.6 se presentan los resultados obtenidos tras determinar el grado de reacción de cada uno de los cementos producidos en función del vidrio de partida así como el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción generados en el medio. Al igual que en ocasiones anteriores, el grado de reacción se determinó mediante ataque químico selectivo con HCl 1:20 [78] y posterior lavado de los residuos resultantes con una disolución de carbonato sódico al 5 % en peso. El ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción obtenido mediante ataque químico selectivo con HCl se expresa también como el ratio Si/Al (molar) con el fin de poder comparar estos resultados con los que se obtendrán, más adelante, mediante TEM-EDX.

Tabla 6.4.6 Grado de reacción de los cementos alcalinos elaborados. % (en peso cemento) de sílice y alúmina solubilizada tras el correspondiente ataque selectivo con HCl 1:20 y ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción.

	Grado de reacción % en peso	SiO_2 % en peso	Al_2O_3 % en peso	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ % en peso	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ % en peso	Si/Al molar
α - N8	78.8	32.4	13.3	45.7	2.4	2.0
β - N8	83.3	37.1	20.5	57.6	1.8	1.5
λ - N8	96.1	42.3	18.5	60.8	2.3	1.9

Los resultados recogidos en la Tabla 6.4.6 revelan que el rendimiento del proceso de activación alcalina, en base a la cantidad de cemento disuelto, es muy elevado en todos los casos especialmente en el caso del cemento λ -N8 que exhibe un grado de reacción particularmente alto (≈ 100 %). El elevado grado de reacción del cemento λ -N8 junto con el hecho de que el vidrio empleado para la elaboración de dicho cemento presenta un ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo ≈ 2 podría justificar la alta resistencia a compresión del mismo.

No obstante, los resultados obtenidos hacen sospechar que, de manera análoga a lo observado al estudiar el feldespato potásico tratado a 1250 ° C (ver Capítulo 4B, Apartado 4B.2.2.2), el ataque con HCl 1:20 (válido para cementos alcalinos con base ceniza volante, metacaolín o arcillas comunes) es demasiado enérgico para el caso de los cementos con base vidrio silicoaluminoso puesto que la cantidad de material solubilizado para el caso de los vidrios α y β es demasiado alta y ni el grado de reacción, ni el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción, se corresponden con las resistencias a compresión de los cementos α -N8 y β -N8.

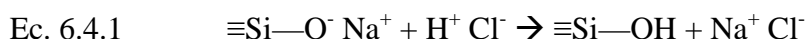
Con el objetivo de constatar esta observación, un gramo de cada uno de los vidrios investigados (α , β y λ) fue sometido al ataque químico con HCl 1:20 siguiendo el mismo procedimiento experimental que el seguido para cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.4.7.

Tabla 6.4.7 Porcentaje de los vidrios α , β y λ solubilizados en HCl 1:20 (% en peso de vidrio)

VIDRIO	α	β	λ
% Material solubilizado	45.0	48.2	85.5

A la vista de los resultados obtenidos queda patente que el ataque químico con HCl 1:20 no es válido para cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los vidrios sintetizados puesto que dicho ataque no disuelve selectivamente los productos de reacción generados sino que también disuelve un porcentaje importante (muy elevado para el caso del vidrio λ) de los vidrios de partida, lo que invalida dicho método para el caso que nos ocupa. Inicialmente, cabría pensar que la metodología seguida podría ser válida para los cementos alcalinos obtenidos a partir de los vidrios sintetizados puesto que lo es para los cementos obtenidos a partir de ceniza volante tipo F, material mayoritariamente vítreo. No obstante, entre estos materiales hay una diferencia importante a destacar, que es que los materiales vítreos sintetizados presentan un contenido de álcalis muy superior al que comúnmente presentan las cenizas volantes tipo F en su fase vítrea. Un mayor contenido de álcalis en la fase vítrea hace que estas sean menos estables químicamente lo que podría favorecer la hidrólisis de dicha fase. Los álcalis son los

elementos más débilmente unidos a la red vítrea por lo que pueden ser extraídos con relativa facilidad mediante un proceso de interdifusión iónica entre los protones del medio y los álcalis presentes en el vidrio tal y como refleja la ecuación 6.4.1 [1]:



La formación de la sal neutra (NaCl en este caso) no tiene un efecto adverso sobre la integridad del vidrio pero el creciente incremento de grupos silanol posibilita la entrada de moléculas de agua en la estructura del vidrio mediante la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno [1] (ver Fig. 6.4.13).

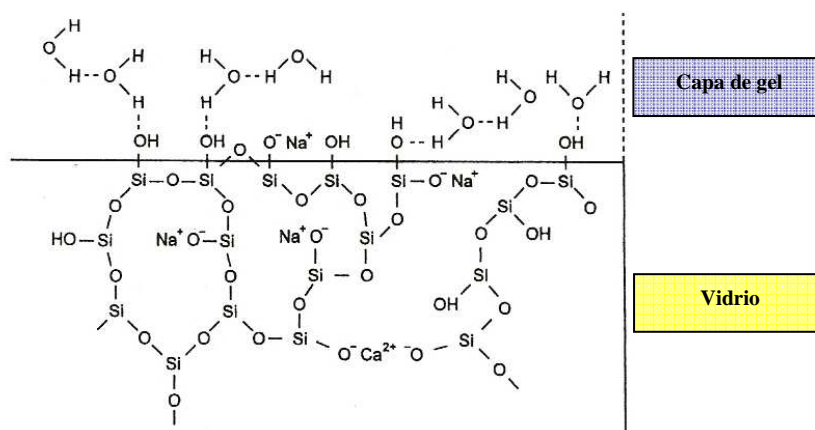


Fig. 6.4.13 Adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de un vidrio [1].

Pese a que, en este caso, el ataque químico de los cementos alcalinos obtenidos con HCl 1:20 no es válido para cuantificar el grado de reacción de los mismos, la información obtenida al cuantificar la solubilidad de los vidrios investigados en HCl es interesante. En la Tabla 6.4.7 se observa que la solubilidad de los vidrios α y β en HCl 1:20 es muy similar, al igual que lo son las resistencias a compresión que generan los cementos alcalinos generados a partir de los mismos (ver Fig. 6.4.12). Sin embargo, la solubilidad del vidrio λ es aproximadamente el doble. Estos datos parecen sugerir que el vidrio λ es químicamente menos estable que los vidrios α y β , lo que podría relacionarse con una mayor reactividad lo cual, es coherente con la elevada resistencia a compresión que desarrolla el cemento λ -N8.

Tal y como se comentó en la Introducción de esta memoria, los materiales empleados por excelencia para la obtención de cementos alcalinos son, por un lado, las escorias de alto horno, materiales fundamentalmente vítreos y ricos en calcio y por otro lado, las cenizas volantes y el metacaolín (materiales pobres en calcio). La composición fundamental de estos materiales queda plasmada en el diagrama ternario SiO_2 - Al_2O_3 - CaO de la Figura 6.4.14.

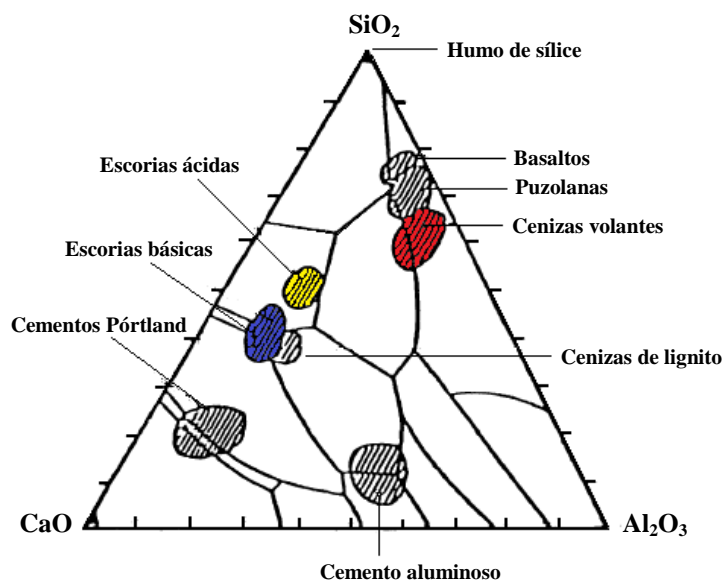


Fig. 6.4.14 Localización de las cenizas volantes y las escorias de alto horno en el diagrama ternario SiO_2 - Al_2O_3 - CaO [79].

En distintos estudios se ha constado que las escorias de alto horno presentan una elevada reactividad e incluso, al contrario de lo que sucede en el caso de las cenizas volantes, tienen una cierta capacidad hidráulica (amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer) [79, 80]. Esta elevada reactividad está condicionada por múltiples factores pero, sin duda, un factor clave en lo que a la reactividad de estos materiales se refiere, es su estructura que a su vez, está íntimamente relacionada con su composición [79, 80]. A este respecto, el calcio juega un papel clave puesto que su presencia, da lugar a una estructura vítrea menos polimerizada, más abierta y más desordenada que la de la fase vítrea de las cenizas volantes, lo que se traduce en una mayor reactividad.

Lógicamente, la composición del vidrio λ dista mucho de la composición que, generalmente, presentan las escorias de alto horno puesto que en estas últimas, el

porcentaje de CaO está comprendido entre el 30 – 50 % en peso del material [79], mientras que en el caso que nos ocupa, el contenido de calcio es menor de un 5.6 % en peso (mediante TEM se comprobó que no todo el óxido de calcio pasa a formar parte de la matriz vítrea (ver Fig. 6.4.8, micrografía λ 2 d). No obstante, en base a lo anteriormente expuesto y a los resultados obtenidos hasta el momento, todo parece indicar que la incorporación de una pequeña cantidad de calcio en la estructura promueve un aumento considerable de la reactividad de este material.

Por otro lado, se ha observado que la fase vítrea de las escorias presenta una separación de fases existiendo una fase rica en sílice y calcio y otra más rica en aluminio, lo que se cree promueve una mayor reactividad de las mismas [81-83]. Algo parecido se planteó ya al estudiar este vidrio en los ensayos preliminares mediante ^{29}Si MAS NMR (ver Apartado 6.2.2.2 b).

Aunque los resultados obtenidos tras cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos investigados no es concluyente, todo parece indicar que la reactividad del vidrio λ , así como el grado de reacción del cemento λ – N8 son muy elevados.

6.4.2.3 Caracterización de los productos de reacción mediante XRD

En la Figura 6.4.15 se presentan los difractogramas generados por los cementos alcalinos α -N8, β -N8 y λ -N8.

Comparando los difractogramas generados por los vidrios de partida con aquellos registrados para los cementos obtenidos a partir de los mismos, se observa, en todos los casos, un desplazamiento del halo característico de la fase vítrea hacia mayores valores de 2θ , fenómeno asociado con la precipitación de gel N-A-S-H [41, 72, 84]. Cabe destacar que el desplazamiento de dicho halo hacia valores mayores de 2θ , deja al descubierto alguno de los picos de difracción característicos del cuarzo, lo que parece indicar que esta fase no se ha fundido completamente. En los cementos β -N8 y λ -N8 se detectan, además, picos de difracción característicos de especies zeolíticas, productos secundarios de

reacción en el proceso de activación alcalina. La cristalización de dichas especies zeolíticas no se observa, por el contrario, en el cemento alcalino α – N8.

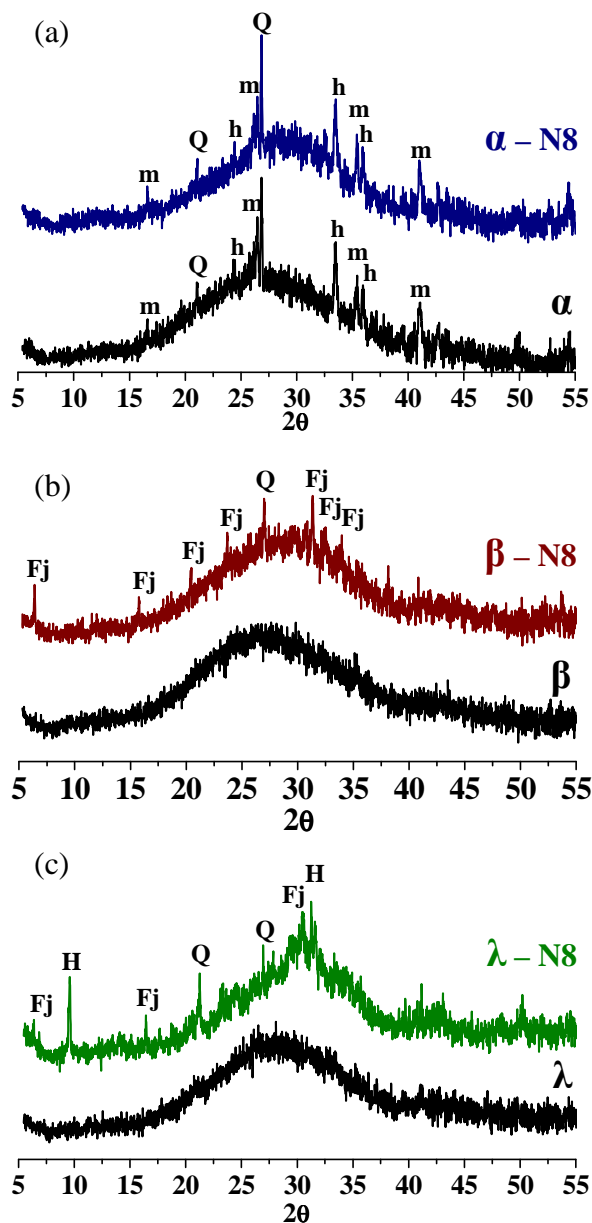


Fig 6.4.15 Difractogramas generados por los cementos alcalinos (a) α -N8, (b) β -N8 y (c) λ -N8.

Leyenda: Q: Cuarzo (SiO_2), h: hematite (Fe_2O_3), m: mullita, Fj: faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), H: herschelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

En relación a la naturaleza de las zeolitas que cristalizan en cada uno de los cementos investigados, los resultados obtenidos mediante XRD revelan que en el cemento β – N8

(Fig. 6.4.15 b) cristaliza únicamente faujasita (ratio Si/Al \approx 1.65). En el cemento λ – N8 (Fig. 6.4.15 c) también se detecta faujasita pero, en este caso, junto con la faujasita cristaliza, preferentemente, herschelita (ratio Si/Al \approx 2).

Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos tras analizar estos vidrios mediante TEM puesto que, tal y como se comprobó mediante esta técnica, las partículas del vidrio β analizadas presentan una relación Si/Al de aproximadamente 1.6 mientras que en el vidrio λ , se comprobó que la mayoría de las partículas analizadas exhibían un ratio Si/Al con un valor próximo a 2.0 (ver Fig. 6.4.7 b y 6.4.11). Puesto que el gel N-A-S-H que precipita en el sistema es considerado un precursor zeolítico [85-87] y el ratio de dicho gel está condicionado por el ratio Si/Al de los materiales de partida (vidrio, en este caso particular), es coherente que al partir del vidrio β cristalicen en el sistema zeolitas con un ratio Si/Al menor que cuando se parte del vidrio λ .

6.4.2.4 Estudio Microscópico

A la vista de las enormes diferencias encontradas en torno a las resistencias mecánicas que desarrollan los cementos obtenidos en función de la presencia o ausencia de un pequeño porcentaje de óxido de calcio en la mezcla de partida, se consideró oportuno llevar a cabo un estudio detallado en torno a la morfología y composición de los principales productos de reacción mediante SEM/EDX y TEM/EDX.

6.4.2.3 a) *Efecto de la temperatura de síntesis*

En las Figuras 6.4.16 A y B se recogen unas micrografías representativas de los cementos α -N8 y β -N8 respectivamente.

A la vista de los resultados obtenidos, el primer punto a destacar es la similitud que presentan estas matrices cementantes desde el punto de vista morfológico. En ambos casos, el gel N-A-S-H producido tiene un aspecto granular y aparentemente, la cantidad del mismo que ha precipitado en cada uno de los sistemas estudiados es elevada. Las partículas de vidrio que no han reaccionado presentan, por el contrario, una forma

angulosa, de aristas definidas y aspecto compacto y pulido (puntos nº 2) muy diferente de la morfología granular que exhibe el gel. Junto con el gel y el vidrio se detectaron depósitos zeolíticos en ambas matrices cementantes (ver detalle nº 1). A este respecto es interesante señalar que en el cemento α -N8 no se detectó especie zeolítica alguna mediante XRD lo cual, puede ser debido a que la cantidad de zeolitas que precipitan en este sistema es muy pequeña como para poder ser detectadas mediante XRD (ver Fig. 6.4.15 a).

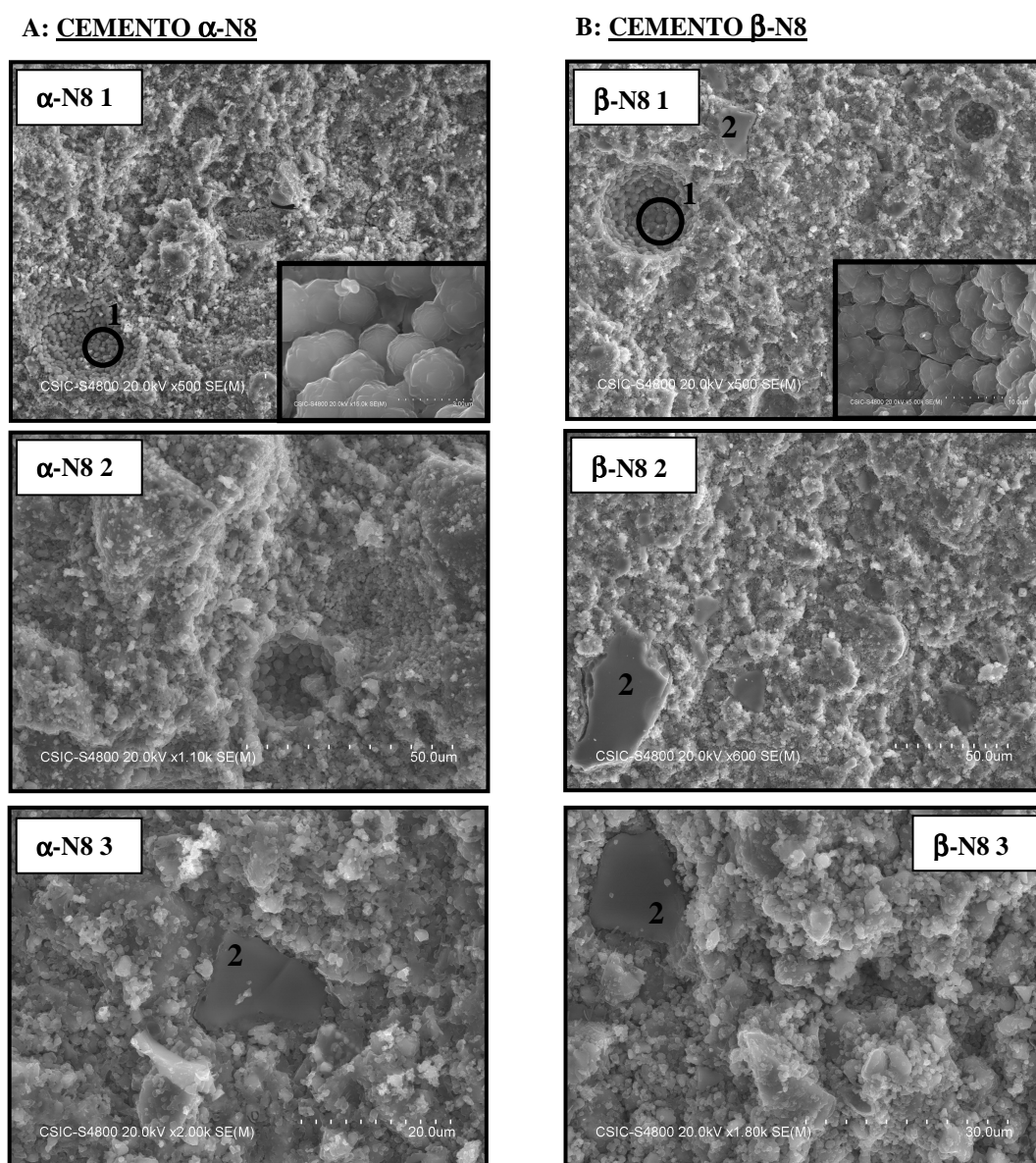


Fig. 6.4.16 Micrografías correspondientes a los cementos (A) α -N8 y (B) β -N8. Punto 1: especies zeolíticas. Punto 2: partículas de vidrio sin reaccionar.

Con el fin de ahondar más en las particularidades de cada uno de los cementos objeto de estudio se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión. El estudio del gel N-A-S-H precipitado en los cementos α -N8 y β -N8 se realizó aprovechando las diferencias morfológicas existentes entre las partículas de vidrio que no han reaccionado y el gel N-A-S-H producido. Tal y como se mostrará en las sucesivas Figuras, el vidrio presenta una morfología superficial lisa y angulosa muy distinta de la morfología globular que exhiben los geles analizados. En cada uno de los cementos se realizaron un total de 35-40 microanálisis. Además, aunque la medida del sodio mediante esta técnica no es precisa, se observa que los geles presentan, por norma general, un contenido de sodio sensiblemente superior que las partículas de vidrio, lo que también posibilita su diferenciación.

En las Figuras 6.4.17 y 6.4.18 se presentan los diagramas ternarios de composición Si-Al-Ca (% molar) en donde se sitúan las composiciones de las partículas correspondientes a los cementos α -N8 y β -N8 analizadas. Igualmente se presenta, a modo de ejemplo, una fotografía correspondiente a cada sistema y microanálisis representativos de la composición del gel obtenido en cada caso.

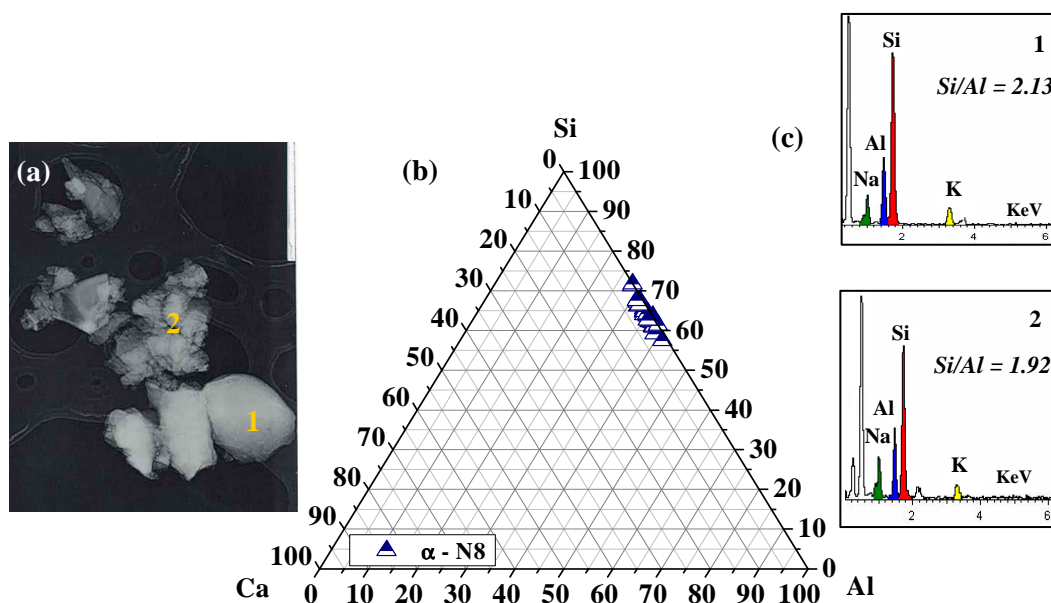


Fig. 6.4.17 (a) Micrografía correspondiente al sistema cementante α -N8. (b) Situación composicional del gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante α -N8 en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). (c) Microanálisis correspondientes a los puntos 1 y 2 de la micrografía (a).

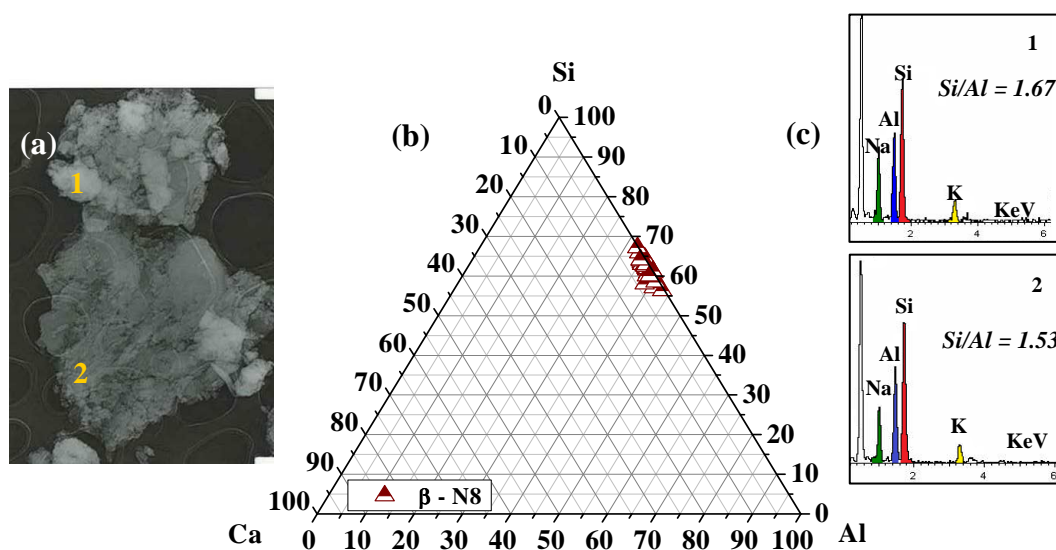


Fig. 6.4.18 (a) Micrografía correspondiente al sistema cementante β -N8. (b) Situación composicional del gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante β -N8 en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). (c) Microanálisis correspondientes a los puntos 1 y 2 de la micrografía (a).

La Figura 6.4.17 (a) representa una micrografía del gel N-A-S-H y partículas de vidrio α que no ha reaccionado presentes en el cemento α -N8. En dicha micrografía se pueden apreciar las diferencias morfológicas (anteriormente adelantadas) existentes entre las partículas de vidrio (punto 1) y las de gel (punto 2). Dos microanálisis representativos de ambas fases evidencian que tanto la partícula de gel como la partícula de vidrio analizadas presentan un ratio Si/Al próximo a dos.

En la Figura 6.4.18 (a) se presenta una micrografía característica del gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante β -N8. Los microanálisis recogidos en la Figura 6.4.18 (c) evidencian que el gel obtenido en este caso es más rico en aluminio que el gel N-A-S-H presente en el cemento α -N8, lo cual, es coherente con los ratios Si/Al determinados para los vidrios α y β mediante esta misma técnica (ver Fig. 6.4.7).

En las Figuras 6.4.17 y 6.4.18 (b) se representa la situación composicional de las partículas de gel analizadas en los vidrios α y β en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). En ambos casos, los geles obtenidos caen dentro del campo de estabilidad definido para los geles N-A-S-H que pueden incorporar una pequeña cantidad de calcio en su composición, geles N-(C)-A-S-H [88, 89].

A la vista de los diagramas representados en las Figuras 6.4.17 y 6.4.18, cabe destacar la enorme similitud hallada entre la situación composicional de los cementos α -N8 y β -N8 y de los vidrios de partida α y β (ver Fig. 6.4.5 y 6.4.6 respectivamente) en los diagramas ternarios Si-Al-Ca (% molar). Esta similitud evidencia, tal y como se ha observado a lo largo de esta memoria de tesis, la enorme dependencia entre la composición de los materiales de partida y la composición del gel N-A-S-H obtenido a partir de los mismos.

En la Figura 6.4.19 se representa el ratio Si/Al (molar) de cada una de las partículas de gel analizadas. En ambas gráficas se puede apreciar, ahora con mayor claridad, como el gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante α -N8 exhibe un ratio Si/Al superior al del gel N-A-S-H que precipita en el sistema cementante β -N8.

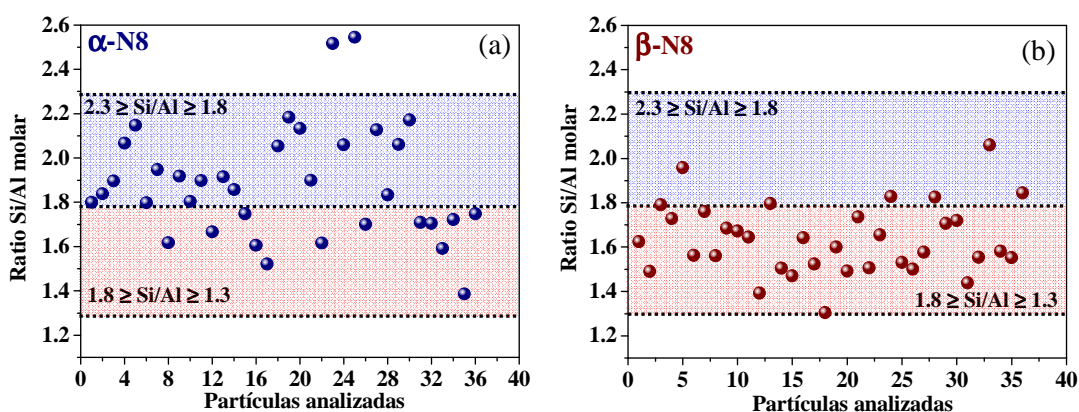


Fig. 6.4.19 ratio Si/Al (molar) determinado mediante TEM-EDX del gel N-A-S-H que precipita en los sistemas cementantes (a) α -N8 y (b) β -N8.

De las partículas de gel analizadas para el caso del cemento α -N8, el 64 % presenta un ratio Si/Al promedio de 2.02 ± 0.21 mientras que el 36 % restante presenta un ratio Si/Al de 1.64 ± 0.10 . El ratio Si/Al promedio gel N-A-S-H que precipita en el sistema β -N8 tiene un valor de 1.63 ± 0.16 , siendo el valor de dicho ratio coherente con el ratio Si/Al del vidrio de partida. En este caso, la obtención de un gel N-A-S-H con un ratio Si/Al inferior al ratio Si/Al reactivo del vidrio de partida (Si/Al reactivo = 1.8, ver Tabla 6.4.3) pone de manifiesto que la sílice segregada durante la síntesis del vidrio de partida no reacciona, al menos inicialmente, en el medio alcalino ensayado en esta experimentación puesto que, dicha sílice obviamente no se ha incorporado en los productos de reacción.

Pese a que los vidrios α y β se sintetizaron con el objetivo de dar lugar a geles N-A-S-H con ratios Si/Al ≈ 2 , la presencia en los mismos de heterogeneidades (ya sea bajo la forma de fases cristalinas o de segregaciones) no reactivas bajo las condiciones experimentales que rigen el proceso de la activación alcalina dan lugar a la obtención de geles N-A-S-H con un ratio Si/Al inferior al que cabría esperar en función de la composición de los materiales de partida y del alto grado de vitrificación de los mismos. Tras el estudio microscópico llevado a cabo se puede concluir que el empleo del vidrio β (sintetizado a mayor temperatura que el vidrio α), no da lugar a mejoras significativas en lo que a las propiedades tecnológicas del material se refiere.

6.4.2.3. b) *Efecto de la incorporación de CaO.*

Las micrografías recogidas en la Figura 6.4.20 resumen la descripción morfológica del cemento λ -N8.

Si se comparan estas micrografías con las micrografías correspondientes al cemento α -N8 (Fig. 6.4.16 A), llama la atención que la presencia de una pequeña cantidad de CaO en el vidrio de partida (única diferencia entre estos dos sistemas) tiene como consecuencia la obtención de un gel N-A-S-H mucho más compacto y maduro. Esta observación es coherente con la mayor resistencia a compresión que exhibe el cemento producido a partir del vidrio λ .

En este caso, también se pueden distinguir micropartículas de vidrio que no han reaccionado embebidas en la matriz cementante (punto 1). Estas micropartículas, presentan una morfología (angulosa y muy uniforme) muy diferente a la del gel, lo que posibilita su diferenciación. Así mismo, en el cemento λ -N8 también se detectaron depósitos zeolíticos (punto 2) mediante esta técnica. Las zeolitas detectadas se localizan principalmente en el interior de los poros presentes en la matriz y, aparentemente, parecen haber alcanzado un mayor grado de cristalinidad que las zeolitas detectadas en el cemento α -N8, lo cual, explicaría el hecho de que en este caso se detecten mediante DRX la presencia de especies zeolíticas, concretamente faujasita y herschelita (ver Fig. 6.4.15 c), mientras que en el

cemento α -N8, la presencia de microcristales zeolíticos se detecta únicamente mediante SEM y no por XRD.

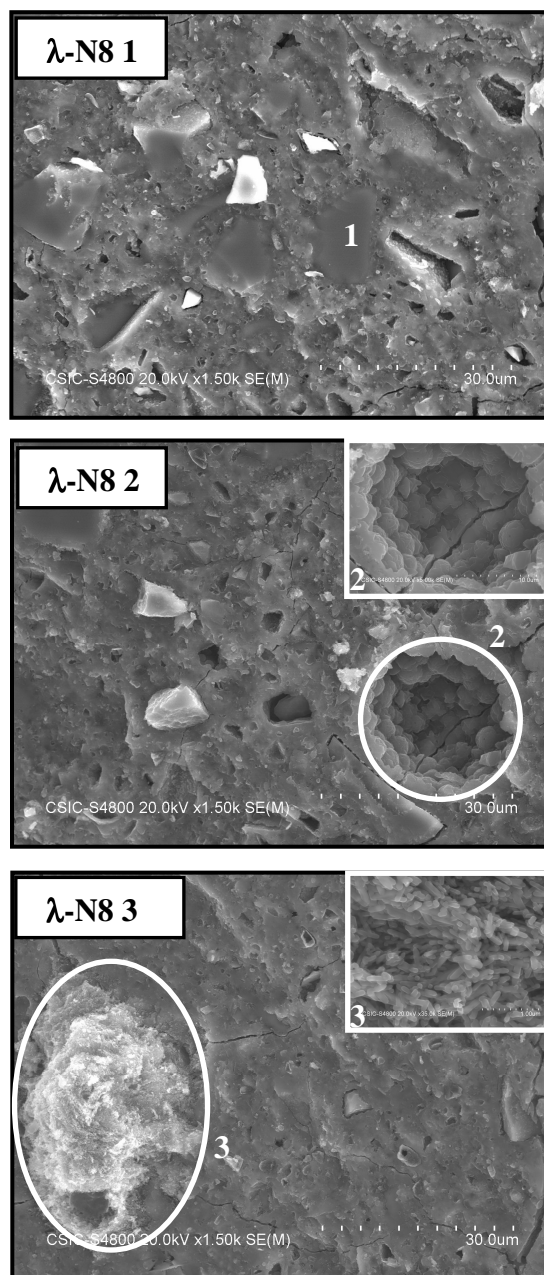


Fig. 6.4.20 Micrografías correspondientes al cemento λ -N8. Punto 1: Partícula de vidrio sin reaccionar. Punto 2: depósito zeolítico. Punto 3: Fase rica en aluminio.

Por último, cabe destacar también la presencia de depósitos de elevada riqueza en aluminio y algo de sodio (micrografía λ -N8 3, punto 3) en este sistema cementante. La composición

de esta fase parece indicar que se trata de aluminato sódico. Al analizar en detalle estos depósitos se pudo apreciar que esta fase presenta una morfología tubular.

Al igual que en el caso de los sistemas cementantes anteriormente discutidos, las particularidades de este sistema, desde el punto de vista composicional, se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión. La Figura 6.4.21 representa la situación composicional de las partículas de gel analizadas en el diagrama ternario de composición Si-Al-Ca (% molar). En este caso, se representa, además, la composición de algunas de las partículas analizadas que presentan un cierto patrón de difracción y que no se corresponden con el vidrio de partida sino con productos de reacción cristalinos o semicristalinos generados durante el proceso de activación alcalina del vidrio λ .

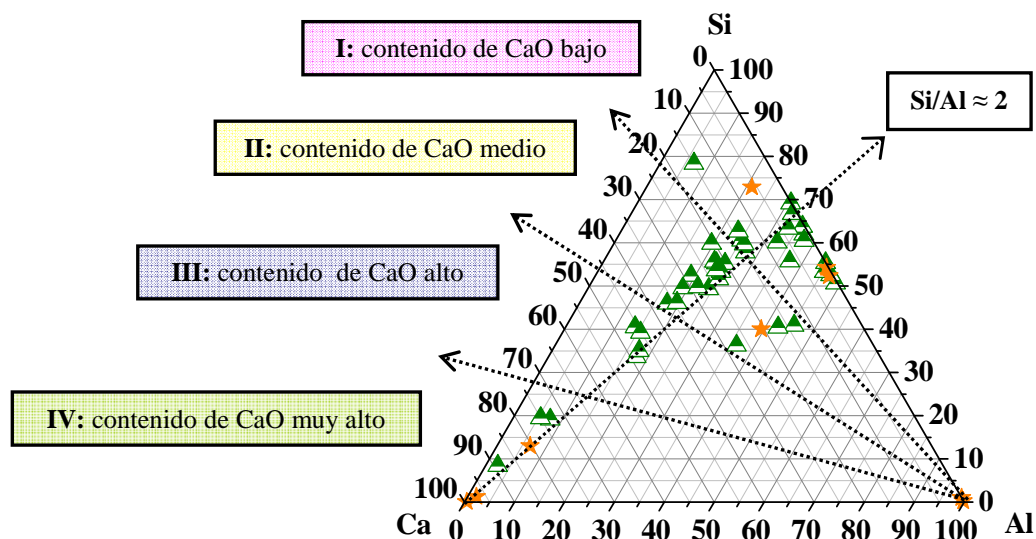


Fig. 6.4.21 Composición normalizada Si-Al-Ca (%molar) del gel que precipita en el sistema cementante λ -N8 (\blacktriangle) y de partículas que exhiben patrón de difracción (\star) generadas durante el proceso de activación alcalina.

Si se comparan los datos correspondientes al cemento λ - N8 representados en la Figura 6.4.21 con el gel del sistema α - N8 (Fig. 6.4.17 b), queda patente que la presencia de una pequeña cantidad de calcio en el sistema no solo implica modificaciones significativas en la morfología de la matriz cementante, sino que también implica variaciones composicionales importantes en los productos de reacción; queda patente que el calcio

presente en el vidrio λ se incorpora a los productos de reacción dando lugar a la precipitación de geles de distinta naturaleza composicional.

Analizando en detalle cada uno de los puntos asociados con partículas de gel (triángulos verdes) representados en el diagrama ternario de la Figura 6.4.21, se puede observar que la mayoría de los mismos se ajustan bien a una recta con origen en el vértice del triángulo correspondiente al 100 % de Ca y que corta el lado del triángulo correspondiente al sistema binario “silicio – aluminio”. En concreto, puesto que el corte de la recta sobre el eje Si - Al se corresponde con porcentajes aproximados de un 70 % de silicio y un 30 % de aluminio, el ratio Si/Al molar de los geles cercanos a dicha recta tiene un valor de aproximadamente 2. Al igual que en los sistemas anteriores, se detecta un pequeño grupo de geles con ratios Si/Al ligeramente inferiores.

Al contrario de lo que ocurre con el valor del ratio Si/Al de las partículas de gel analizadas, si se trazan segmentos desde el vértice correspondiente al 100 % de aluminio, que pasen por cada punto representado en el diagrama ternario y corten al eje Ca-Si, se obtienen múltiples rectas que representan distintas relaciones Ca/Si. Esta particularidad es muy interesante, puesto que revela que el calcio no se ha distribuido uniformemente en los productos de reacción, dando lugar a geles composicionalmente diferentes y también con estructuras muy distintas tal y como se explicará a continuación.

En la Figura 6.4.22 (a) y (b) se representan, respectivamente, los ratios Si/Al y Ca/Si de cada una de las partículas analizadas mediante TEM. Con fines comparativos, en la Figura 6.4.22 (a) se plasma el límite composicional para valores del ratio Si/Al comprendidos entre 1.8 y 2.3 (líneas discontinuas) definido al analizar los cementos α -N8 y β -N8 (ver Fig. 6.4.19). En la gráfica 6.4.22 (b) se representan dos límites composicionales en función del ratio Ca/Si. El rango composicional delimitado entre los valores: $0.0 \leq \text{Ca/Si} \leq 0.3$ fue delimitado por I. García-Lodeiro et al. para geles N-A-S-H que incorporan una pequeña cantidad de calcio en su estructura (geles N-(C)-A-S-H) [80]. El rango composicional definido entre: $0.72 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.94$ comprende los valores que puede presentar el ratio Ca/Si para los geles C-A-S-H [90], geles C-S-H en los que el silicio es parcialmente sustituido por aluminio en coordinación tetraédrica.

Analizando los resultados recogidos en la Figura 6.4.22 (a), se observa que, de manera análoga a lo observado al estudiar el cemento α -N8 mediante TEM (ver Fig. 6.4.19 a), en el cemento λ -N8 predominan las partículas con ratios $\text{Si}/\text{Al} \geq 1.8$. Más concretamente, el 70.3 % de las partículas de gel analizadas presentan un valor del ratio Si/Al superior a dicho valor (partículas rojas) mientras que el 29.7 % restante, se corresponde con partículas de gel cuyo ratio Si/Al es inferior a 1.8 (partículas negras). Los resultados obtenidos revelan, además, que un porcentaje importante de las partículas de gel con ratios Si/Al superiores a 1.8 presentan, más concretamente, ratios Si/Al superiores a 2.3 (32.4 % del total de las partículas de gel analizadas). Esto se traduce en un aumento significativo del ratio Si/Al promedio del gel que precipita en el cemento λ -N8. El aumento del ratio Si/Al promedio del gel obtenido en este caso, junto con la morfología compacta del mismo (ver Fig. 6.4.20) justifican, al menos en parte, el excelente desarrollo mecánico resistente observado en este material.

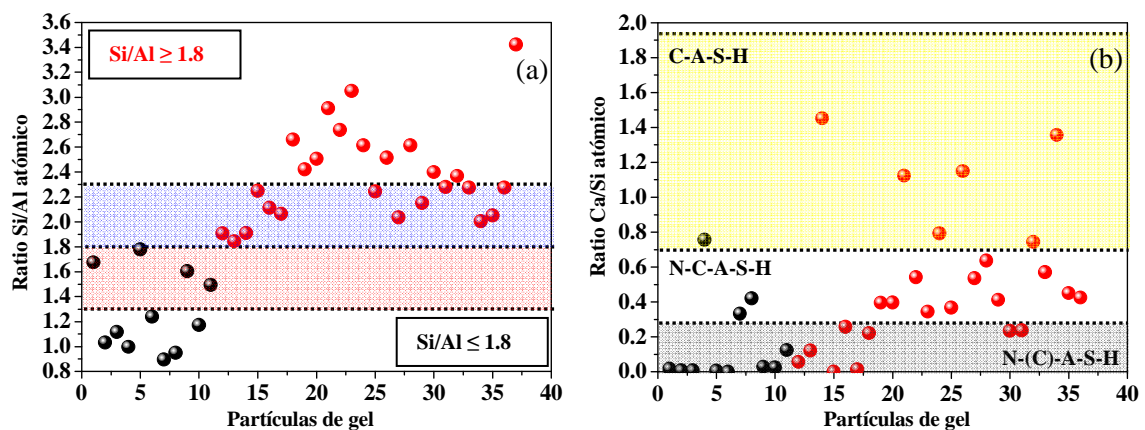


Fig. 6.4.22 (a) Ratio Si/Al (atómico) y ratio (b) Ca/Si (atómico) correspondiente a cada una de las partículas de gel analizadas mediante TEM en el cemento λ -N8.

En la Figura 6.4.22 (b) se representa el ratio Ca/Si de cada una de las partículas de gel analizadas mediante TEM EDX. Los resultados plasmados en la Figura 6.4.22 (b) evidencian una dispersión significativa en lo que al valor de dicho ratio se refiere. Alcanzado este punto, cabe destacar que al analizar el vidrio λ mediante TEM-EDX (ver Fig. 6.4.11 b), se constató que la distribución del calcio en el mismo era considerablemente uniforme ($0.1 < \text{Ca}/\text{Si} < 0.2$), sin embargo, en el cemento obtenido mediante la activación alcalina de dicho vidrio, se observa una dispersión considerable en lo que al ratio Ca/Si de

las partículas se refiere. Atendiendo a los valores establecidos en la literatura disponible en lo referente a los valores Ca/Si que toman los geles N-A-S-H y C-A-S-H [88, 90], queda patente que un porcentaje significativo de las partículas de gel analizadas podría englobarse dentro de la categoría de geles N-(C)-A-S-H (zona sombreada en gris). Un pequeño porcentaje de partículas presenta ratios Ca/Si comprendidos entre $0.7 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.9$, lo que inicialmente sugiere que estas partículas se corresponden con geles tipo C-A-S-H (intervalo sombreado en amarillo). Entre los intervalos delimitados para los geles tipo N-(C)-A-S-H y C-A-S-H de la Figura 6.4.22 (b), se encuentra un porcentaje significativo de partículas de gel que presentan valores del ratio Ca/Si intermedios entre los establecidos para los geles tipo N-(C)-A-S-H y C-A-S-H, es decir, el porcentaje de calcio incorporado es superior al de los geles tipo N-(C)-A-S-H e inferior al de los geles tipo C-A-S-H por lo que, a partir de este punto se les denomina geles tipo N-C-A-S-H, es decir, geles tipo N-A-S-H donde la ausencia de paréntesis simboliza una incorporación de calcio relativamente elevada y que posiblemente tiene efectos en el ordenamiento espacial de la estructura formada.

Al igual que en la gráfica 6.4.22 (a), las partículas representadas en la Figura 6.4.22 (b) en color rojo se corresponden con las partículas de gel que presentan un ratio $\text{Si/Al} \geq 1.8$, mientras que las partículas representadas en color negro se corresponden con aquellas que presentan un ratio $\text{Si/Al} \leq 1.8$. De esta manera, se puede evaluar si existe alguna correlación entre el valor Si/Al y el valor del ratio Ca/Si de las partículas de gel analizadas.

De manera general, considerando los valores del ratio Ca/Si de cada una de las partículas de gel representadas en la Figura 6.4.22 (b) y teniendo en consideración el ratio Si/Al de las mismas, los resultados obtenidos sugieren que las partículas de gel que exhiben los mayores ratios Ca/Si son las que, a su vez, presentan un mayor ratio Si/Al (partículas rojas en las Fig. 6.4.22 a y b). Por el contrario, las partículas que presentan un ratio Ca/Si bajo o nulo tienen ratios Si/Al bajos (partículas negras en las Fig. 6.4.22 a y b). Esta observación parece indicar que existe una cierta diferenciación entre geles ricos en sílice y calcio y geles pobres en calcio y ricos en aluminio.

En la Figura 6.4.23 se representan tres micrografías correspondientes a tres partículas de gel presentes en el cemento λ -N8 y sus correspondientes microanálisis.

La micrografía y el microanálisis denominado como *I*, se corresponde con una partícula de gel tipo N-A-S-H que incorpora una muy pequeña cantidad de calcio en su composición (N-(C)-A-S-H). Según el microanálisis, dicha partícula presenta un ratio $\text{Si}/\text{Al}_I \approx 1.85$ y un ratio $\text{Ca}/\text{Si}_I \approx 0.12$. La micrografía y el microanálisis denominado como *II*, se corresponde con una partícula de gel en el que tanto el ratio Ca/Si como el ratio Si/Al son sensiblemente superiores al de la partícula de la micrografía I ($\text{Ca}/\text{Si}_{II} \approx 0.40$, $\text{Si}/\text{Al}_{II} \approx 2.42$). Por último, la micrografía y el microanálisis III de la Figura 6.4.23 representan una partícula de gel tipo C-A-S-H con un ratio $\text{Ca}/\text{Si}_{III} \approx 1.15$ y un ratio $\text{Si}/\text{Al}_{III} \approx 2.52$.

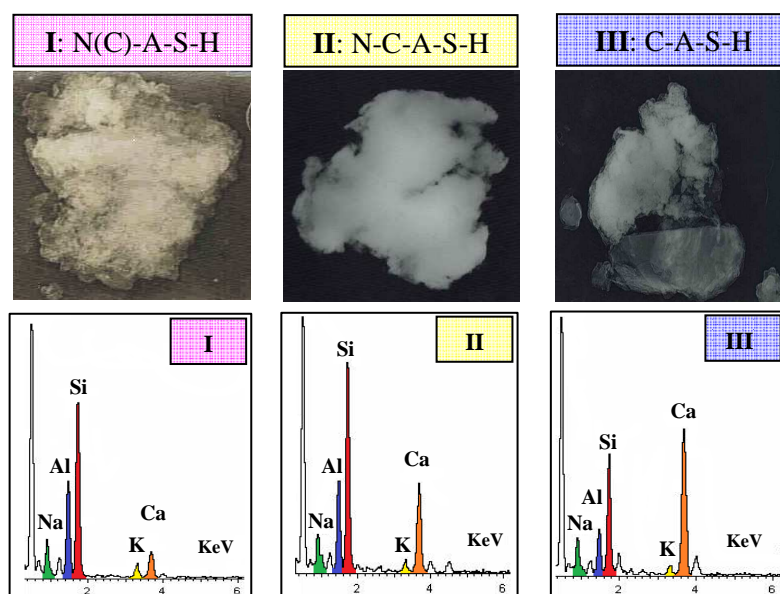


Fig. 6.4.23 Micrografías y microanálisis obtenidos mediante TEM-EDX correspondientes a los tipos de gel detectados en el cemento λ -N8.

En base a los resultados representados en las Figuras 6.4.21, 6.4.22 y 6.4.23 y en función de la mayor o menor relación Ca/Si de cada una de las partículas analizadas, se pueden diferenciar, de manera aproximada, 4 zonas o clústeres composicionales en el cemento λ -N8:

Zona I - contenido de calcio bajo o muy bajo: Las partículas de gel englobadas en esta zona se pueden asociar con la precipitación de un gel con estructura tridimensional tipo N-A-S-H en el que parte del sodio es, o puede ser, sustituido por una pequeña cantidad del calcio presente en el sistema dando lugar a geles *N(C)-A-S-H* [88]. La sustitución isomórfica del sodio por el calcio en el gel N-A-S-H, al igual que sucede en las arcillas o especies zeolíticas, ya ha sido observada previamente en sistemas en los que el gel N-A-S-H precipita en presencia de calcio [88, 89, 91] y todos los puntos representados encajan bien en el campo de estabilidad composicional delimitado para geles tipo N(C)-A-S-H [88].

Zona II - contenido de calcio medio: Las partículas de gel englobadas en este clúster composicional se caracterizan por presentar ratios Ca/Si superiores a los establecidos para geles tipo N(C)-A-S-H y al mismo tiempo, inferiores a los ratios Ca/Si que cabe esperara para los geles tipo C-A-S-H (ver Fig. 6.4.22 b). Estos geles se denominan en esta tesis doctoral como geles N-C-A-S-H de manera que la supresión de los paréntesis, refleja que el contenido de calcio en estos geles es superior que en los geles tipo N-(C)-A-S-H.

Los estudios previos realizados en torno a la compatibilidad de los geles C-S-H y N-A-S-H han revelado que estos geles pueden coexistir en un sistema cementante a cortas edades [92-99] pero, con el tiempo, el gel C-S-H tiende a incorporar aluminio proveniente del medio en su estructura dando lugar a geles tipo C-A-S-H. El gel N-A-S-H, por el contrario, incorpora calcio del medio dando lugar a un gel tipo N(C)-A-S-H [88]. El calcio, por similitud en radio iónico y electronegatividad con el sodio, desplaza a dichos iones por mecanismos de intercambio iónico sin que esta sustitución comprometa, inicialmente, la estructura tridimensional de dicho gel. No obstante, se ha observado que el gel N(C)-A-S-H es metaestable y si las condiciones de alcalinidad y la concentración de Ca^{2+} es adecuada, la estructura del gel N(C)-A-S-H sufre un proceso de depolimerización dando lugar geles tipo C-A-S-H tal y como propuso I.G. Lodeiro et al. [88, 91]. En la Figura 6.4.24 se observa que para valores de $\text{pH} \geq 12$, el poder polarizante del catión Ca^{2+} es lo suficientemente elevado como para favorecer la formación de enlaces Si—O—Ca, provocando la distorsión y posterior ruptura de los enlaces Si—O—Al.

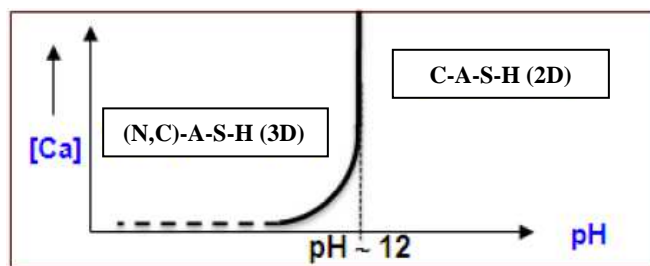


Fig. 6.4.24 Modelo propuesto para la estabilidad del gel N-A-S-H en función del pH y de la concentración de calcio [88, 91].

En el caso particular que nos ocupa, el contenido de calcio es relativamente bajo (5.6 % en peso), por lo que cabe esperar, tal y como queda reflejado en las Figuras 6.4.21 y 6.4.22, una mezcla íntima entre geles del tipo N-A-S-H y N-C-A-S-H.

Zona III - contenido de calcio alto: Las partículas de gel englobadas en este clúster composicional caen, aproximadamente, dentro del campo de estabilidad de los geles tipo C-A-S-H. Este tipo de gel es muy diferente del gel tipo N-A-S-H no solo desde un punto de vista composicional sino también desde un punto de vista estructural ya que el grado de polimerización del mismo es menor (2D) que el grado de polimerización del gel N-A-S-H (3D). Lógicamente, dado que el contenido de calcio en el sistema es moderado [92], la precipitación de este tipo de gel es minoritaria.

Zona IV – contenido de calcio muy alto: En esta zona se detectan algunas partículas formadas mayoritariamente por calcio y algo de silicio. Composicionalmente, se asemejan a los geles tipo C-S-H pero el contenido de calcio de estas partículas es anormalmente elevado por lo que podría tratarse de óxido de calcio, detectado previamente al analizar el vidrio λ mediante TEM-EDX (ver Fig. 6.4.8).

6.4.2.5 Caracterización de los productos de reacción mediante MAS NMR

Con el fin de estudiar la nanoestructura de los cementos obtenidos a partir de los vidrios sintetizados y más concretamente, con el objetivo de evaluar de qué manera afecta la incorporación de calcio en la estructura del gel N-A-S-H, cada uno de los cementos investigados en este Capítulo fue analizado mediante la técnica MAS NMR.

6.4.2.5 a) ^{27}Al MAS NMR

En la Figura 6.4.25 se presentan los espectros ^{27}Al MAS NMR generados por los cementos α -N8, β -N8 y λ -N8. En la Tabla 6.4.8 quedan recogidos los desplazamientos químicos a los que aparece la señal del Al (IV) en función del vidrio de partida.

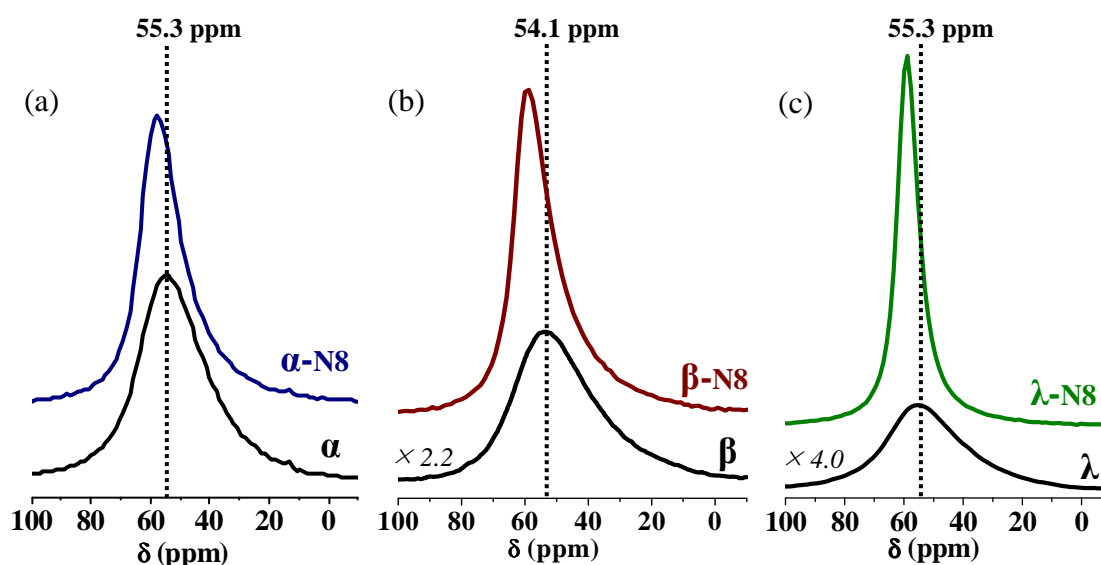


Fig. 6.4.25 Espectros ^{27}Al MAS NMR correspondientes a (a) el vidrio α , (b) el vidrio β y (c) el vidrio λ (espectros negros) y los cementos alcalinos producidos a partir de los mismos: (a) α -N8 (espectro azul), (b) β -N8 (espectro rojo) y (c) λ -N8 (espectro verde)

Tabla 6.4.8 Desplazamiento químico de la señal correspondiente al aluminio tetraédricamente coordinado de los cementos producidos a partir de los vidrios α , β y λ .

	Vidrio			Cemento		
	α	β	λ	α - N8	β - N8	λ - N8
δ (ppm)	55.3	54.1	55.3	57.6	58.8	58.8

A la vista de los espectros ^{27}Al MAS NMR recogidos en la Figura 6.4.25 y los desplazamientos químicos a los que aparece cada una de las señales de resonancia registradas se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- a) El desplazamiento químico al que aparecen las señales de resonancia del núcleo ^{27}Al registradas tanto para los vidrios de partida como para los cementos alcalinos

obtenidos a partir de los mismos revela que el aluminio está presente en estos materiales en coordinación mayoritariamente tetraédrica [22-24].

- b) Comparando los espectros generados por los vidrios de partida con los espectros generados por los cementos producidos a partir de los mismos se puede apreciar un ligero desplazamiento de la señal del Al (IV) en estos últimos hacia mayores desplazamientos químicos. Este desplazamiento se asocia con la formación de gel N-A-S-H [40-43].
- c) La anchura de la señal asociada con el aluminio tetraédrico es sensiblemente inferior para el caso del cemento λ -N8. En este caso, la señal obtenida es aguda y simétrica lo que indica que prácticamente la totalidad del aluminio presente en el vidrio de partida ha pasado a formar parte de los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina. Las señales originadas por los cementos alcalinos α -N8 y β -N8 son más anchas y además, presentan una cierta asimetría hacia menores frecuencias lo que podría asociarse con una cierta contribución al espectro del vidrio de partida, o lo que es lo mismo, con un menor grado de reacción de los vidrios α y β con respecto al vidrio λ .

6.4.2.6 b) ^{29}Si MAS NMR

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras estudiar cada uno de los cementos obtenidos mediante ^{29}Si MAS NMR. Con el fin de facilitar su estudio, la discusión de los resultados se ha llevado a cabo enfatizando, de forma separada, el efecto de la temperatura de síntesis y la presencia de calcio en el vidrio empleado como conglomerante de partida.

a) Efecto de la Temperatura de síntesis:

En la Figura 6.4.26 se presentan los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los vidrios α y β (espectros negros en la Fig. 6.4.26 a y b, respectivamente) y los espectros correspondientes a los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos (espectros azul y rojo en la Fig. 6.4.26 a y b, respectivamente).

Los espectros ^{29}Si MAS NMR registrados para los vidrios α y β ponen de manifiesto que el silicio presente en los vidrios sintetizados presenta distintos entornos químicos cuyas señales de resonancia quedan solapadas. En el caso del vidrio α , las distintas señales que conforman el espectro se manifiestan de forma muy tenue y apenas pueden ser diferenciadas. La anchura de la señal obtenida, consecuencia directa de la variedad de entornos químicos y de ángulos y distancias de enlace, refleja el desorden estructural de estos materiales [22, 23]. El máximo de la señal de resonancia se encuentra localizado, en ambos casos, en torno a 94 – 95 ppm, desplazamiento químico característico de unidades estructurales del tipo Q^4 (mAl) en aluminosilicatos. Más concretamente y tal y como se mencionó en el Apartado 6.1, el máximo de los espectros obtenidos se corresponde con núcleos de silicio del tipo Q^4 (2Al) [22, 23]. Comparando los espectros generados por ambos vidrios se constatan, además, diferencias en el perfil de los mismos que revelan diferencias nanoestructurales entre ambos materiales como consecuencia de la mayor o menor temperatura de síntesis.

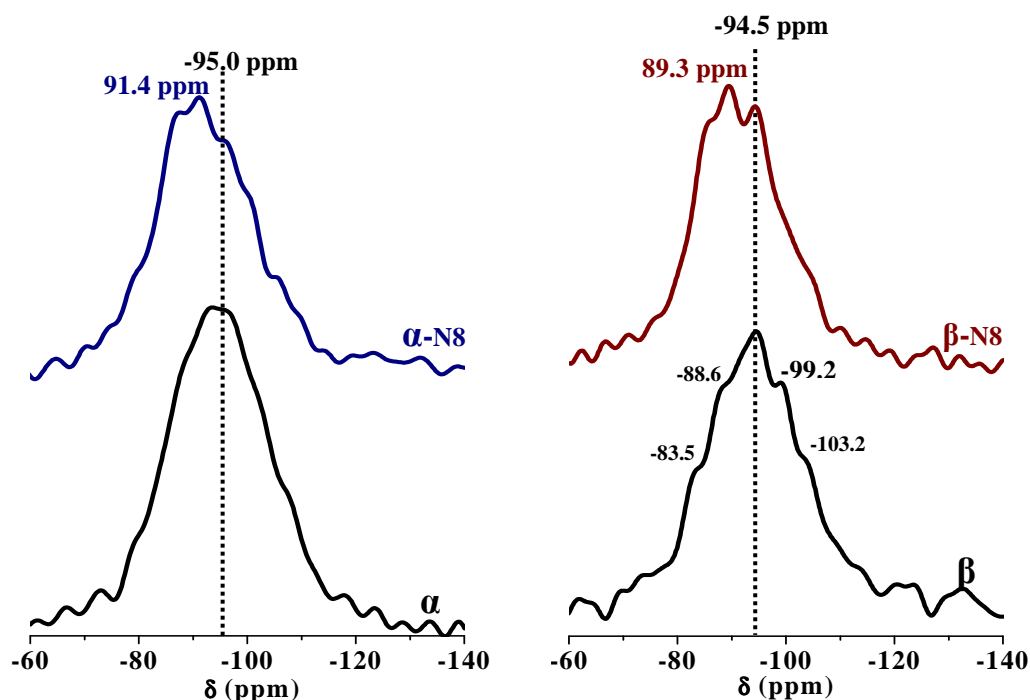


Fig.6.4.26 Espectros ^{29}Si MAS NMR de los cementos alcalinos (a) α -N8 y (b) β -N8. Los espectros negros se corresponden con los espectros generados por los vidrios de partida.

Tal y como se acaba de comentar, los desplazamientos químicos aproximados a los que aparecen localizadas cada una de las señales de resonancia sugieren que ambos vidrios se

encuentran formados, mayoritariamente, por núcleos de silicio completamente polimerizado [22, 23], no obstante, como ya se ha comentado en varias ocasiones, en esta región espectral también aparecen las señales de resonancia características de núcleos de silicio menos polimerizados del tipo ($Q^3(mAl)$) [22, 23], por lo que la presencia de este tipo de unidades estructurales no puede ser totalmente descartada.

Si ahora se comparan los espectros generados por los vidrios α y β con los espectros generados por los cementos alcalinos correspondientes, se pueden apreciar variaciones en el perfil de los mismos que ponen de manifiesto los cambios estructurales que han tenido lugar durante el proceso de activación alcalina. Lógicamente, los espectros de los cementos α -N8 y β -N8 presentan una cierta contribución del vidrio de partida (que no ha reaccionado) cuya presencia ha sido constatada anteriormente mediante SEM y TEM.

Con el fin de estudiar en detalle los espectros generados por cada uno de los cementos alcalinos obtenidos, se llevó a cabo la deconvolución de los mismos. Los resultados obtenidos tras dicho proceso quedan recogidos en la Figura 6.4.27 y en la Tabla 6.4.9. Al igual que en los casos anteriores, la deconvolución se llevó a cabo con curvas gaussianas y manteniendo en la medida de lo posible, una anchura de la señal constante. El ratio Si/Al de los productos de reacción se cuantificó tomando las señales asociadas con los distintos entornos $Q^4(mAl)$ asociados con el gel N-A-S-H y mediante la ecuación de Engelhardt [23, 100].

Al igual que en casos anteriores, en ambos espectros se pueden diferenciar una serie de señales, separadas entre sí por 4-5 ppm aproximadamente, que podrían asignarse a los distintos entornos químicos que presenta el silicio en los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina, gel N-A-S-H y zeolitas [22, 23, 40-43, 101-104] (ver Tabla 6.4.9 y Fig. 6.4.26, señales sombreadas en gris).

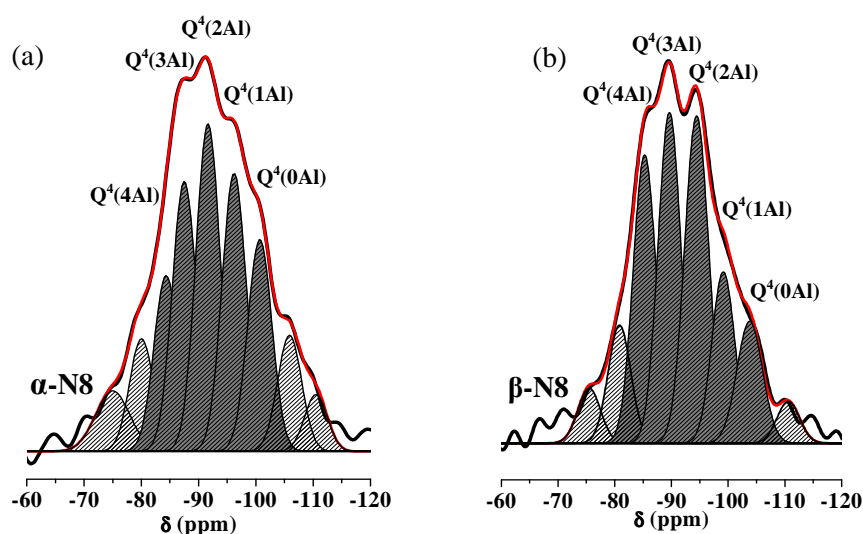


Fig. 6.4.27 Deconvolución de los espectros ^{29}Si MAS NMR generados por los cementos (a) $\alpha\text{-N8}$ y (b) $\beta\text{-N8}$.

Tabla 6.4.9 Información específica sobre el desplazamiento químico de las componentes obtenidas tras la deconvolución de los espectros generados por los cementos $\alpha\text{-N8}$ y $\beta\text{-N8}$. Ratio Si/Al del gel N-A-S-H.

		$\delta^{29}\text{Si}$ MAS NMR								Si/Al _{NMR}
		Q ¹ , Q ²	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)	Q ⁴		
$\alpha\text{-N8}$	- δ (ppm)	75.0	80.0	84.3	87.5	91.6	96.2	100.7	105.9	2.1
	% Area	5.3	6.9	10.8	16.5	20.1	17.0	13.0	7.1	
$\beta\text{-N8}$	- δ (ppm)	75.5	80.8	85.3	89.7	94.5	99.1	103.8	--	1.7
	% Area	3.8	8.2	20.0	22.9	23.8	11.9	9.5	--	

Analizando el área correspondiente a cada una de estas señales, se observa que para el caso del cemento $\alpha\text{-N8}$, existe un predominio de las señales asociadas con núcleos de silicio del tipo Q^4 (2Al) y Q^4 (1Al), mientras que en el caso del cemento $\beta\text{-N8}$, predominan las señales Q^4 (4Al) y Q^4 (3Al). Esta observación es coherente con los valores obtenidos tras cuantificar el ratio Si/Al de los productos de reacción mediante la ecuación de Engelhardt (ver Tabla 6.4.9). El ratio Si/Al del gel N-A-S-H que precipita en el sistema $\alpha\text{-N8}$ tiene un valor de 2.1 mientras que el ratio Si/Al del gel N-A-S-H que precipita en el sistema $\beta\text{-N8}$ tiene un valor de 1.7.

Pese a que estos resultados encierran un cierto error debido a la contribución del vidrio que no ha reaccionado, cabe destacar la buena coherencia entre estos resultados y los resultados obtenidos a este respecto mediante TEM/EDX (ver Fig. 6.4.19).

b) Efecto de la incorporación de calcio:

En la Figura 6.4.28 queda recogido el espectro generado por el cemento λ -N8. A modo comparativo, se incluye el espectro generado por el vidrio λ en dicha representación.

A la vista de los espectros correspondientes al vidrio λ y al cemento alcalino obtenido a partir de dicho vidrio, quedan patentes diferencias significativas en el perfil de ambos espectros, así como la disminución en la anchura de la señal obtenida para el caso del cemento λ -N8 con el espectro del vidrio de partida que sugieren que la contribución del vidrio λ al espectro generado por el cemento obtenido a partir del mismo es mínima o, dicho de otra manera, que prácticamente la totalidad del vidrio se ha transformado en productos de reacción.

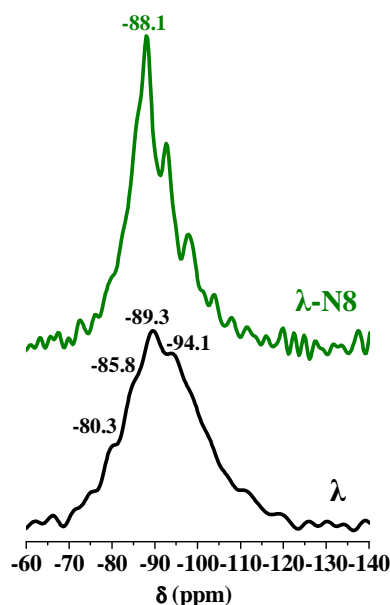


Fig. 6.4.28 Espectros ^{29}Si MAS NMR del cemento alcalino λ -N8 (espectro verde) y del vidrio λ empleado como conglomerante de partida (espectro negro).

El espectro ^{29}Si MAS NMR correspondiente al vidrio λ presenta, al igual que en los casos anteriormente discutidos, un perfil poco definido en el que se pueden diferenciar una serie de hombros localizados aproximadamente en torno a -80.3, -85.8, -89.6 y -94.1 ppm. Comparando este espectro con el espectro generado por el vidrio α (ver Fig. 6.4.26 a), se

observa un desapantallamiento significativo del máximo de la señal de resonancia (desplazamiento de la señal hacia desplazamientos químicos menos negativos) lo que, tal y como se comentó durante los ensayos preliminares de este Capítulo, se debe, muy probablemente, a un incremento del porcentaje de núcleos de silicio rodeados por un mayor número de aluminios ($Q^4(4Al)$ y/o $Q^4(3Al)$) con respecto al vidrio α , ocasionado por la generación de tetraedros de sílice con un menor grado de polimerización tal y como se ha constatado en estudios anteriores [63, 67] (ver Apartado 6.2.2.2 b).

Si se compara el espectro generado por el cemento λ -N8 con aquel que genera el cemento α -N8 (Fig. 6.4.26 a) quedan patentes las diferencias nanoestructurales existentes entre estos materiales como consecuencia de incorporar un 5.6 % en peso de CaO en la mezcla de partida. Al igual que en el caso anterior y con el fin de estudiar en mayor profundidad el espectro obtenido, se procedió a llevar a cabo la deconvolución del mismo. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Figura 6.4.29 y en la Tabla 6.4.10.

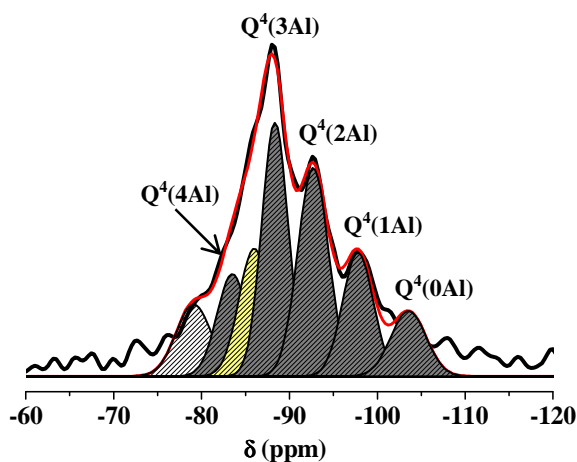


Fig. 6.4.29 Deconvolución del espectro ^{29}Si MAS NMR generado por el cemento λ -N8.

Tabla 6.4.10 Información específica sobre el desplazamiento químico de las componentes obtenidas tras la deconvolución de los espectros generados por los cementos α -N8 y β -N8. Ratio Si/Al del gel N-A-S-H.

		δ ^{29}Si MAS NMR							Si/Al _{N-A-S-H}
		Q^1, Q^2	$Q^4(4Al)$	$Q^3(mAl)$	$Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$	
λ -N8	$-\delta$ (ppm)	79.1	83.5	86.0	88.3	92.7	97.8	103.5	1.8
	% Area	8.8	10.9	13.7	23.2	22.3	13.2	8.0	

Tras la deconvolución del espectro obtenido se pueden diferenciar una serie de picos centrados en torno a: -79.1, -83.5, -86.0, -88.3, -92.7, -97.8 y -103.5 ppm. La señal

centrada en torno a -79.1 ppm se podría asociar, al igual que en los casos anteriores, con especies de sílice poco polimerizadas (Q^1 y Q^2) provenientes de la hidrólisis del vidrio de partida [22, 23].

Las señales centradas en -83.5, -88.3, -92.7, -97.8 y -103.5 ppm están separadas por 4-5 ppm lo que permite relacionarlas entre si y asociarlas con los distintos entornos tridimensionales que presenta la sílice en el gel N-A-S-H: $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ y $Q^4(0Al)$ respectivamente [22, 23, 40-43, 101-104] (ver Fig. 6.4.29, curvas sombreadas en gris).

Para ajustar correctamente la curva simulada mediante deconvolución con el perfil del espectro obtenido, en este caso es necesario incluir una señal adicional localizada en torno a -86.0 ppm (ver Fig. 6.4.29, curva sombreada en amarillo). Dicha señal, comprendida entre las señales asociadas con los entornos estructurales tipo $Q^4(4Al)$ y $Q^4(3Al)$ no parece estar relacionada con las señales asociadas con los entornos $Q^4(mAl)$ por lo que, tentativamente y en base de la información recabada hasta el momento, podría asociarse con la presencia de tetraedros de sílice con un grado de polimerización distinto al resto de las señales discutidas.

Al calcular el ratio Si/Al del gel N-A-S-H, se obtiene un valor de 1.8, valor inferior al esperado según el ratio Si/Al reactivo de este material (ver Tabla 6.4.3). Tras analizar este cemento mediante TEM-EDX, se constató que una fracción significativa de las partículas analizadas, presentan un contenido de calcio considerable. En su momento, se planteó la hipótesis de que, muy probablemente, la presencia de calcio en el sistema da lugar a la formación de geles composicionalmente diferenciados; geles ricos en aluminio y pobres en calcio y geles ricos en calcio y pobres en aluminio. La presencia de una señal asociada con núcleos de sílice menos polimerizados parece sugerir que la presencia de calcio también provoca una diferenciación en lo que al grado de polimerización del silicio presente en los productos de reacción se refiere. Atendiendo de manera conjunta a los resultados obtenidos mediante TEM-EDX y MAS NMR, no parece inoportuno pensar que el aluminio presente en el sistema se encuentra coordinado, preferentemente, con núcleos de silicio altamente polimerizados del tipo Q^4 , mientras que en los geles más ricos en calcio, el silicio presenta

un menor grado de coordinación y a su vez, un ratio Si/Al elevado dada la preferencia del aluminio por coordinarse con núcleos de silicio completamente polimerizados. Lógicamente, dado el bajo contenido de calcio en el sistema, la contribución de un gel con estructura fundamentalmente tridimensional tipo N-A-S-H o N-C-A-S-H al sistema, es mayoritario.

Esta hipótesis justifica, además, el hecho de que el ratio Si/Al calculado mediante MAS NMR sea inferior al esperado, puesto que el cálculo del mismo mediante la ecuación de Engelhardt no contempla la contribución de la sílice con un grado de polimerización inferior a 4, sílice que también forma parte de los productos de reacción. Mediante ataque químico selectivo con HF 1 % en volumen se obtiene un valor del ratio Si/Al reactivo promedio que sí recoge la contribución del silicio que forma parte de dichos geles, de ahí que dicho valor sea superior al calculado mediante ^{29}Si MAS NMR.

Diversos autores han constatado la coexistencia de geles tipo C-S-H y N-A-S-H en cementos alcalinos activados en presencia de calcio dependiendo del predominio de uno frente a otro, del contenido de calcio y de la alcalinidad del sistema [88, 91-94]. En el caso que nos ocupa, tanto la elevada alcalinidad como el bajo contenido de calcio incorporado favorecen la formación de geles tipo N-A-S-H y N-C-A-S-H. De cualquier manera, los trabajos realizados al respecto parecen sugerir que la combinación de dichos geles promueve, generalmente, una mejora del desarrollo mecánico resistente de los cementos obtenidos [92, 93, 95, 96] lo que también justifica el excelente desarrollo mecánico del cemento λ -N8. En cualquier caso, este es un tema que requiere ser estudiado en profundidad en investigaciones futuras.

6.5 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se extraen a partir de la interpretación y discusión de los resultados expuestos en este Capítulo son las siguientes:

1. Los aluminosilicatos naturales (arcillas y feldespatos) son materiales abundantes en toda la corteza terrestre que permiten (bien dosificados) la obtención de vidrios con capacidad de ser activados en medios altamente alcalinos y generar nuevas familias de materiales cementantes. La incorporación de un mayor porcentaje de feldespato potásico en la mezcla de partida con respecto al porcentaje de arcilla, fomenta la obtención de materiales con un mayor grado de vitrificación.
2. El óxido de sodio ha demostrado ser un fundente muy útil para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis. De hecho, el óxido de sodio promueve un alto grado de vitrificación de las mezclas silicoaluminosas; mayor que el óxido de potasio, si bien es verdad que, para una temperatura dada, la incorporación de una pequeña cantidad de óxido de calcio junto al fundente alcalino en las mezclas silicoaluminosas de partida mejora, significativamente, el grado de vitrificación. No obstante, los resultados obtenidos mediante microscopía revelan que ninguno de los vidrios con los que se ha trabajado en esta tesis es completamente homogéneo; en todos los materiales vítreos obtenidos se detecta la presencia de segregaciones y/o de fases cristalinas.
3. Para los sistemas de trabajo estudiados en esta investigación, una temperatura de síntesis de 1250 ° C es suficiente para obtener un material fundamentalmente vítreo con potencial para ser activado alcalinamente.

4. De los resultados obtenidos mediante MAS NMR se deduce que, en todos los vidrios sintetizados, el aluminio y el silicio presentan una coordinación tetraédrica.
 - a) Cuando se emplea óxido de sodio u óxido de potasio como óxidos fundentes, el silicio está formando, mayoritariamente, unidades estructurales completamente polimerizadas (Q^4) donde predominan las unidades estructurales del tipo $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$.
 - b) Por otra parte, la incorporación de una pequeña cantidad de óxido de calcio en la mezcla silicoaluminosa de partida, promueve la formación de núcleos de silicio con un grado de polimerización inferior (Q^n , $n < 4$).
5. Mediante ataque químico selectivo con HF al 1 % se confirma que los vidrios sintetizados para esta investigación (vidrios α , β y λ) no solo presentan un elevado contenido en fase vítrea (potencialmente reactiva), sino que sus ratios SiO_2/Al_2O_3 reactivos oscilan en torno a 1.8 y 2 (equivalente a ratios Si/Al molar con valores comprendidos entre 2.1 y 2.3, respectivamente). Además, el vidrio λ (obtenido a partir de la mezcla que incorpora calcio en su composición) es el que presenta un mayor ratio SiO_2/Al_2O_3 reactivo.
6. Todos los vidrios obtenidos son capaces de fraguar y endurecer tras ser sometidos a un proceso de activación alcalina durante un tiempo de curado de 20 horas a 85 ° C. Los cementos obtenidos a partir de los vidrios α y β (sintetizados a 1250 ° C y 1400 ° C, respectivamente) desarrollan una resistencia a compresión de, aproximadamente, 15 MPa. La incorporación de una pequeña cantidad de calcio en la mezcla silicoaluminosa de partida da lugar a la obtención de un cemento con un desarrollo mecánico muy superior al de los cementos obtenidos a partir de los vidrios en los que no se ha incorporado calcio como fundente adicional. En este caso, el cemento obtenido desarrolla una resistencia a compresión cercana a los 70 MPa tras 20 horas de curado a 85 ° C.

7. Los cementos alcalinos obtenidos a partir del vidrio α , sintetizado a una temperatura de 1250 ° C y del vidrio β , sintetizado a una temperatura de 1400 ° C, exhiben una resistencia a compresión muy similar (~ 15 MPa), de lo que se deduce que, para una misma composición, el aumento de la temperatura de síntesis del vidrio no mejora el rendimiento reactivo del material.
8. El grado de reacción y el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción no pueden ser determinados mediante ataque químico con una disolución de HCl 1:20, dado que la solubilidad de los vidrios investigados bajo dichas condiciones es significativa. El ataque químico con HCl 1:20 no disuelve selectivamente los productos de reacción.
9. Mediante TEM-EDX se observa que el gel obtenido a partir del vidrio α presenta una cierta dispersión en lo que al valor del ratio Si/Al se refiere. En torno al 36 % de las partículas de gel analizadas exhiben un ratio Si/Al_{molar} de 1.64 ± 0.10 . El 64 % restante de las partículas de gel analizadas presentan un valor del ratio Si/Al_{molar} de 2.02 ± 0.21 , siendo este valor superior al del gel N-A-S-H obtenido mediante la activación alcalina del vidrio β , cuyo valor promedio del ratio Si/Al_{molar} tiene un valor de 1.63 ± 0.16 .
10. El gel obtenido a partir del vidrio λ muestra una dispersión significativa en lo que al ratio Si/Al y Ca/Si se refiere. La incorporación de una pequeña cantidad de calcio en la mezcla silicoaluminosa de partida promueve la generación de geles composicionalmente distintos que pueden agruparse en dos “clústeres” fundamentales desde un punto de vista composicional y estructural: geles ricos en aluminio y pobres en calcio con ratios Si/Al inferiores ($\text{Si/Al}_{\text{molar}} < 1.8$) y donde el silicio está, mayoritariamente, bajo la forma de unidades estructurales completamente polimerizadas y geles ricos en calcio y silicio con ratios Si/Al elevados ($\text{Si/Al}_{\text{molar}} > 1.8$) y donde el silicio está bajo la forma de unidades estructurales con un grado de polimerización inferior a 4.

11. Los resultados obtenidos parecen sugerir que la coexistencia de geles tipo N-(C)-A-S-H, N-C-A-S-H y C-A-S-H favorece el desarrollo mecánico-resistente de los cementos alcalinos aunque, en el momento actual, esta hipótesis no puede ser demostrada. Lo que sí se puede decir es que la síntesis de vidrios a partir de materiales silicoaluminosos abre una puerta franca hacia nuevas tecnologías en lo que respecta a la fabricación de nuevos materiales cementantes que cumplan la condición de sostenibilidad.

6.6 REFERENCIAS

1. J.M. Fernández-Navarro. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Tercera edición. ISBN: 84-00-08158-7.
2. W.D. James, C.C. Graham, M.D. Glascock, A.G. Hanna. Water-leachable boron from coal ashes. *Environ. Sci. Tech.* 16 (1982) 195-199.
3. A.A. Elseewi, A.L. Page, S.R. Grimm. Chemical characterization of fly ash aqueous systems. *J. Environ. Qual.* 9 (1980) 424-428.
4. R.O. Nable, G.S. Bañuelos, J.G. Paull. Boron toxicity. *Plant Soil* 193 (1997) 181-198.
5. J.S. Parck, S. Taniguchi, Y.J. Park. Alkali borosilicate glass by fly ash from a coal-fired power plant. *Chemosphere* 74, 2 (2009) 320-324.
6. B.E. Warren. X-Ray determination of the structure of glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 17 (1934) 249-254.
7. B.E. Warren, A.D. Loring. X-Ray diffraction study of the structure of soda-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 18, 1-12 (1935) 269-276.
8. B.E. Warren, J. Bischoe. The structure of silica glass by X-Ray diffraction studies. *J. Am. Ceram. Soc.* 21, 2 (1938) 49-54.
9. B.E. Warren, J. Bischoe. Fourier analysis of X-Ray patterns of soda-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 21, 7 (1938) 259-265.
10. W. Capps. Viscosity of glass. *J. Colloid Interface Sci.* 7, 3 (1952) 334-342.
11. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner. Density and expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 36, 2 (1953) 35-43.
12. J.O. Isard. The mixed alkali effect in glass. *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1969) 235-261.
13. D.E. Day. Mixed alkali glasses. Their properties and uses. *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 343-372.
14. N.L. Bowen, J.W. Greig. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1924) 238-254.
15. S. Aramaki, R. Roy. Revised Equilibrium Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Nature* 184, 4686 (1959) 631-632.

16. G.W. Morey, N.L. Bowen. The binary system sodium metasilicate-silica: J. Phys. Chem. 28 (1924) 1167-1179.
17. F.C. Kracek. The system sodium oxide-silica. J. Phys. Chem. 34 (1930) 1583-1498.
18. J.F. Schairer, N.L. Bowen. The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. J. Am. Sci. 254 (1956) 129-195.
19. J.F. Schairer, N.L. Bowen. The system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. J. Am. Sci. 253 (1955) 681-746.
20. F.C. Kracek, N.L. Bowen, G.W. Morey. The system Potassium metasilicate-Silica. J. Phys. Chem., 33, 12 (1929) 1857-1879.
21. F.C. Kracek, N.L. Bowen, G.W. Morey. Equilibrium relations and factors influencing their determination in the system $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$. J. Phys. Chem., 41, 9 (1937) 1183-1193.
22. K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Pergamon Materials Series, ed. R.W. Cahn. 2002, Kidlington, Oxford: Elsevier Science.
23. G. Engelhardt, D. Michel. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley and Sons, 1987. ISBN: 0 471 91597 1.
24. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi. High resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates. J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 1730-1735.
25. R.H. Meinhold, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown. Thermal reactions of kaolinite studied by solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR. J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 163-166.
26. K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, M.E. Bowden. Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 293 – 297.
27. J.F. Lambert, W.S. Millman, J.J. Fripiat. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 3517-3522.
28. J. Rocha, J. Klinowski. ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, Phys. Chem. Miner 17 (1990) 179-186.
29. J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratosa, J.S. Moya, S. Aza. Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformations. J. Am. Ceram. Soc. 71, 10 (1988) 418-421.
30. L.H. Merwin, A. Sebal, H. Rager, H. Schneider. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of mullite. Phys. Chem. Min. 18 (1991) 47-52.

31. S.C. Kohn, C.M.B. Henderson, R. Dupree. Si-Al order in leucite revisited: New information from an analcite-derived analogue. *Am. Miner.* 80 (1995) 705-714.
32. S.C. Kohn, C.M.B. Henderson, R. Dupree. Si-Al ordering in leucite group minerals and ion-exchanged analogues: A MAS NMR study. *Am. Miner.* 82 (1997) 1133-1140.
33. R.J. Kirkpatrick, B.L. Phillips. ^{27}Al NMR spectroscopy of minerals and related materials. *Appl. Magn. Reson.* 4 (1993) 213-236.
34. B.L. Phillips, R.J. Kirkpatrick, G.L. Hovis. ^{27}Al , ^{29}Si , ^{23}Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series. *Phys. Chem. Minerals* 16 (1988) 262-275.
35. G.L. Hovis, D.R. Spearing, J.F. Stebbins, J. Roux, A. Clare. X-ray powder diffraction and ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigations of nepheline-kalsilite crystalline solutions. *Am. Miner.* 77 (1992) 19-29.
36. M.J. Lambregts, S.M. Frank. Powder XRD, SEM and multinuclear MAS-NMR investigations of the interactions between glass and crystalline phases of Li, Na or K ceramic waste forms. *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 8 (2005) 2255-2261.
37. D. Padro, B.C. Schmidt, R. Dupree. Water solubility mechanism in hydrous aluminosilicate glasses: Information from ^{27}Al MAS and MQMAS NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 8 (2003) 1543-1552.
38. G. Anbalagan, G. Sankari, S. Ponnusamy, R. T. Kumar, S. Gunasekaran. Investigation of silicate mineral sanidine by vibrational and NMR spectroscopic methods. *Spectroc. Acta pt A* 74 (2009) 404-409.
39. E. Oldfield, R.A. Kinsey, K.A. Smith, J.A. Nichols, J.R. Kirkpatrick. High resolution NMR of inorganic solids. Influence of magnetic centers on magic-angle spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. *J. Magn. Reson.* 51 (1983) 325-329.
40. J. Davidovits. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 8 (1991) 1633-1656.
41. V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 309-317.
42. P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow. Geopolymer formation at room temperature studied by ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR. *Mar. Sci. Eng. A* 396, 1-2 (2005) 392-402.
43. P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951-3961.

-
44. J.V. Smith, C.S. Backwell, G.L. Hovis. NMR of Albite-microcline series. *Nature*, 309 (1984) 140-142.
45. L. Sánchez-Muñoz, L. Nistor, G. Van Tedeloo, J. Sanz. Modulated structures in KAlSi_3O_8 : A study by high resolution electron microscopy and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy. *J. Electron Microsc.* 47,1 (1998) 17-28.
46. R. Dupree, D. Holland, P.W. McMillan, R.F. Pettifer. The structure of soda-silica glasses: A MAS NMR study. *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1984) 399-410.
47. J.B. Murdoch, J.F. Stebbins, I.S.E. Carmichael. High-resolution study of aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. *Am. Miner.* 70 (1985) 332-343.
48. M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, H. Schneider, R. Meinhold. NMR studies on rapidly solidified $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 99-105.
49. R. Oestrike, W.H. Yang, R.J. Kirkpatrick, R. L. Hervig, A. Navrotsky, B. Montez. High-resolution ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 2199-2209.
50. J.M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B.K. Hunter, D.T.B. Tennakoon. The evaluation of non-equivalent tetrahedral sites from ^{29}Si NMR chemical shifts in zeolites and related aluminosilicates. *Chem. Phys. Lett.* 102, 2-3 (1983) 158-162.
51. M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518-1522.
52. C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J.S. Hartman, J. Klinowski, J.M. Thomas. Solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of zeolites using a 400-MHz high-resolution spectrometer. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1247-1250.
53. R.J. Kirkpatrick, K.A. Smith, S. Schramm, G. Turner, W.H. Yang. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Am. Rev. Earth Planet* 13 (1985) 29-47.
54. G. Engelhardt, F.A.G. Konstanx. Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry. *Trends in analytical chemistry* 8, 9 (1989) 343-347.
55. E. Lippmaa, M. Mägi, A. Satnoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer. Structural studies of silicates by solid-state high resolution ^{29}Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889-4893.

56. J.V. Smith, C.S. Blackwell. Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs. *Nature* 303 (1983) 223-225.
57. S. Ramdas, J. Klinowski. A simple correlation between isotropic ^{29}Si chemical shift and T—O—T angles in zeolites structures. *Nature* 308 (1984) 521-523.
58. G. Engelhardt, R. Radeglia. A semi-empirical quantum chemical rationalization of the correlation between Si—O—Si angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites). *Chem. Phys. Lett.* 108, 3 (1984) 271-274.
59. F. Domine, B. Piriou. Raman spectroscopic study of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ vitreous system: distribution of silicon second neighbors. *Am. Miner.* 71 (1986) 38-50.
60. B.O. Mysen, D. Virgo, F.A. Seifert. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Miner.* 70 (1985) 88-105.
61. F. Seifert, B.O. Mysen, D. Virgo. Three-dimensional network structure of quenched melts (glasses) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *Am. Miner.* 67 (1982) 696-717.
62. B.N. Roy, A. Navrotsky. Thermochemistry of charge-coupled substitutions in silicate glasses: the system $0.31\text{Mn} + 1/n \text{AlO}_2\text{-SiO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb}$). *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 9 (1984) 606-610.
63. C.I. Merzbacher, B.L. Sherriff, J.S. Hartman, W.B. White. A high resolution ^{29}Si , ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 124 (1990) 194-206.
64. C. Huang, E.C. Behrman. Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 128 (1991) 310-321.
65. P.C. Hess, M.I. Wood. Aluminum coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81 (1982) 103-112.
66. B.O. Mysen, D. Virgo, I. Kushiro. The structural role of aluminum in silicate melts. A raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *Am. Miner.* 66 (1981) 678-701.
67. M. Moesgaard, R. Keding, J. Skibsted, Y. Yue. Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses. *Chem. Mater.* 22 (2010) 4471-4483.
68. B. H. W. S. De Jong, R. G. C. Beerkens, P. A. van Nijnatten, E. Le Bourhis. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry . Glass 1. Fundamentals*. 2011, John Wiley & Sons.
69. R.G.C. Beerkens. Sulphate decomposition and sulphur chemistry in glass melting processes. *Glass Technol.* 46, 2 (2005) 39-46.

- 70.** A.G. Daneo, R. Falcone, S. Hreglich. Effect of the redox state on container glass colour stability. *Glass technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A.* 50, 3 (2009) 147-150.
- 71.** R.E.G. García. Algunos aspectos de los vidrios ámbar de azufre-carbón. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 10, 4 (1971) 485-504.
- 72.** Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 18, (2003) 2259-2265.
- 73.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 47-58.
- 74.** P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surf.-A: Physicochem. Eng. Aspects.* 292, 1 (2007) 8-20.
- 75.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, J. The role played by the reactive aluminum content in the alkaline activation of fly ashes. *Microp. Mesop. Mater.* 91 (2006) 111-119.
- 76.** J.M. Rincón. Separación de fases en el vidrio. XI Reunión de la sociedad española de Cerámica (1972) 111-125.
- 77.** Z. Strnad. Glass-ceramic materials. Elsevier Science Ltd. 1986. ISBN: 978-0444995247
- 78.** A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. Alonso, M. A G. Aranda. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ashes. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85 (2006) 1969-1969.
- 79.** F. Puertas. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Mater. Constr.* 43, 229 (1993) 37-48.
- 80.** C. Li, H. Sun, L. Li. A review: The comparison between álcali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1341-1349.
- 81.** Y. Li, H. Sun, X. Liu, Z. Cui. Sci. Effect of phase separation structure on cementitious reactivity of blast furnace slag. *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.* 52, 9 (2009) 2695-2699.
- 82.** C. Li, H. Sun, L. Li. Glass phase structure of blast furnace slag. *Adv. Mater. Res.* 167-170 (2011) 3-7.
- 83.** Y. Li, X. Liu, H. Sun, D. Cang. Mechanism of phase separation in BFS (blast furnace slag) glass phase. *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.* 54, 1 (2011) 105-109.

- 84.** A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mat.* 108 (2008) 41-49.
- 85.** A. Palomo, F.P. Glasser. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 107-112.
- 86.** A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microp. Mesop. Mat.* 108 (2008) 41-49.
- 87.** J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of the existing results. *Chem. Mater.* 17 (2005) 3075-3085.
- 88.** I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. MacPhee. Compatibility Studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923-931.
- 89.** I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. MacPhee. Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 7 (2010) 1934-1940.
- 90.** X. Pardal, I. Pochard, A. Nonat. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 637-643.
- 91.** D.E. MacPhee, I. García-Lodeiro. Activation of aluminosilicates. Some chemical considerations. Second International Slag Valorisation Symposium. The transition to sustainable materials management (2011) 61-61.
- 92.** C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1688-1697.
- 93.** A. Buchwald, H. Hilbig, Ch. Kaps. Alkali-activated metakaolin-slag blends performance and structure in dependence of their composition. *J. Mater. Sci.* (2007) 3024-2032.
- 94.** C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, J. S.J. van Deventer. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 554-564.

-
- 95.** J. Temuujin, A. van Riessen, R. Williams. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 82-88.
- 96.** K. Dombrowski, A. Buchwald, M. Weil. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3033-3043.
- 97.** A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai, K. Ikeda. Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 4 (2008) 1231-1236.
- 98.** A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo. OPC-Fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. *J. Mater. Sci.* 42, 9 (2007) 2958-2966.
- 99.** S. Alonso, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures. influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mat. Lett.* 47 (2001) 52-62.
- 100.** E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992-4996.
- 101.** A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Soc.* 87, 6 (2004) 1141-1145.
- 102.** P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer. ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 21 (2005) 3028-3036.
- 103.** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. *Microp. Mesop. Mater.* 109 (2008) 525-534.
- 104.** A. Buchwald, H.D. Zellmann, Ch. Kaps. Condensation of aluminosilicate gels-models system for geopolymer binders. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1376-1382.

CONSIDERACIONES FINALES Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

A día de hoy, es un hecho que el enorme desarrollo industrial y económico que ha experimentado la sociedad durante los últimos siglos ha acarreado una serie de problemas medioambientales cuyas secuelas no pasan ya desapercibidas para nadie. A este respecto, la creciente sensibilización social ante dichos problemas ha impulsado la búsqueda de nuevas tecnologías y comportamientos respetuosos con el medio ambiente que promuevan el desarrollo y garanticen el estado de bienestar pero que, a su vez, salvaguarden los recursos naturales de que disponemos.

Sin duda, uno de los principales problemas medioambientales a los que ha de hacer frente la sociedad actual es el calentamiento global ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero, tales como el CO₂, a la atmósfera. A este respecto, la industria cementera es uno de los principales responsables de la emisión de CO₂ de origen antropogénico y pese a que durante las últimas décadas se ha hecho un esfuerzo enorme por tratar de reducir las emisiones de CO₂ asociadas con el proceso productivo de este material, la propia naturaleza de las materias primas empleadas y del proceso en sí mismo, limitan mucho la reducción de dicha emisión. Por este motivo, una de las principales líneas de investigación a nivel mundial es la búsqueda de materiales conglomerantes alternativos que garanticen un relevo paulatino pero racional al empleo de cemento Pórtland.

Los cementos alcalinos han suscitado un enorme interés entre la comunidad científica puesto que su producción permite reutilizar residuos y además, su fabricación supone un considerable ahorro energético y una enorme reducción en las emisiones de CO₂ con respecto al cemento

Pórtland tradicional. No obstante, pese a que estos eco-cementos han sido estudiados en profundidad, todavía quedan cuestiones por estudiar y solucionar.

Tal y como se comentó durante la Introducción de esta memoria, una de las limitaciones que restringen u obstaculizan la implantación de los cementos alcalinos a nivel global, es la disponibilidad local y la heterogeneidad de las materias primas necesarias para su elaboración. A lo largo de esta tesis se ha puesto de manifiesto que un profundo conocimiento de los materiales de partida disponibles posibilita el empleo de cualquier material silicoaluminoso, ya sea de origen natural o industrial, como conglomerante en el proceso de activación alcalina puesto que, dicho conocimiento, posibilita seleccionar el tratamiento térmico o la dosificación más adecuada, tal y como sucede con el cemento Pórtland tradicional. A lo largo de esta investigación se han planteado tanto metodologías experimentales que posibilitan la caracterización de los materiales investigados como nuevas tecnologías de procesado de aluminosilicatos de origen natural que solucionarían, al menos en parte, los problemas de disponibilidad de materias primas en el proceso de activación alcalina, no obstante, aun quedan determinados aspectos por resolver o líneas de investigación futura, que contribuirían a que el empleo de los cementos alcalinos fuese ya una alternativa muy próxima al empleo de cemento Pórtland. Dichas líneas de futuro se podrían resumir de la siguiente forma:

- Adaptar y proponer nuevos procedimientos y protocolos experimentales que permitan evaluar el potencial reactivo de cualquier material silicoaluminoso con independencia de su naturaleza y sirvan, a su vez, de control de calidad tanto de los materiales de partida, como de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos.

- Estudiar el modo en que influye la naturaleza amorfa o vítrea en la reactividad de los conglomerantes empleados en el proceso de activación alcalina. Este estudio requeriría trabajar con fases amorfas y vítreas semejantes desde un punto de vista composicional.
- Profundizar en el estudio del efecto que induce el calcio en la naturaleza composicional y estructural de los cementos alcalinos así como el efecto de otros óxidos minoritarios, habituales en los materiales empleados en el proceso de activación alcalina.

ARTÍCULOS Y COMUNICACIONES EN CONGRESOS

❖ ARTÍCULOS

- I. C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkali activation of aluminosilicates. *Cem. Concr. Res.* 42, 9 (2012) 1242-1251.
- II. C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Clay reactivity: Production of álcali activated cements. *App. Clay Sci.* 73 (2013) 11-16.

❖ COMUNICACIONES EN CONGRESOS

- I. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Alkali activation of aluminosilicates”. 3th International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM3), 2009. Kiev, Ukraine. *Comunicación oral*.
- II. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Use of alkali cements in oil wells. 2nd International Symposium on Design, Performance and use of self-consolidating concrete, 2009. Beijing, China. *Comunicación oral*.
- III. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Cementos de bajo impacto ambiental: Activación alcalina de aluminosilicatos. X Edición del Congreso Internacional de patología, control de calidad y rehabilitación de estructuras y construcción (CONPAT), 2009. Valparaíso, Chile. *Comunicación oral*.
- IV. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Quantitative determination of reactive silica and alumina in aluminosilicate materials. XII

Edition of the International Congress on the Chemistry of Cements, 2011.
Madrid, Spain. *Comunicación oral.*

Tabla I. Fichas de difracción correspondientes a las fases mineralógicas cristalinas presentes en las arcillas empleadas antes y después de los correspondientes tratamientos térmicos.

	Illita	Cuarzo	Caolinita	Moscovita	Moscovita deshidroxilada	Montmorillonita	Hematite	Mullita	Silicato potásico	Albita	Microclina	Ortoclase	Óxido de calcio
WC	026-0911	087-2096	006-0221	072-1503	--	03-0014	--	--	--				
WC₇₅₀	026-0911	087-2096	--	--	046-0741	--	--	--	--				
WC₁₂₅₀	--	087-2096	--	--	--	--	--	084-1205	049-0654				
BC	026-0911	085-0930	075-0938	072-1503	--	--	033-0664	--	--				
BC₇₅₀	026-0911	085-0930	--	--	046-0741	--	033-0664	--	--				
BC₁₂₅₀	--	085-0930	--	--	--	--	085-0599	079-1458	--				
RC	026-0911	046-1045	014-0164	084-1302	--	--	085-0599	--	--				
RC₇₅₀	026-0911	046-1045	--	--	046-0741	--	085-0599	--	--				
RC₁₂₅₀	--	046-1045	--	--	--	--	013-0534	079-1458	--				
KF	--	085-0798	--	--	--	--	--	--	--	083-2215	019-0932	086-0438	
KF₁₂₅₀	--	079-1910	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
FA	--	085-0796	--	--	--	--	085-0599	015-0776	--	--	--	--	077-2010

Tabla II. Fichas de difracción correspondientes a las fases mineralógicas cristalinas presentes en los materiales vítreos preliminares sintetizados

	Cuarzo	Mullita	Leucita	Microclina	Silicato potásico aluminico	Albita	Nefelina	hematite	Sanidina	Anortoclase	Óxido de calcio
V1K₁₁₁₀	079-1910	015-0776	085-1626	019-0932	050-0436	--	--	--	--	--	--
V1K₁₂₅₀	079-1910	015-0776	085-1626	003-0471	050-0436	--	--	--	--	--	--
V1K₁₄₀₀	079-1910	015-0776	085-1626	003-0471	--	--	--	--	--	--	--
V1N₁₁₁₀	079-1910	015-0776	--	--	--	071-1155	083-2372	--	--	--	--
V1N₁₂₅₀	079-1910	015-0776	--	--	--	--	--	--	--	--	--
V1N₁₄₀₀	079-1910	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
V2K₁₁₁₀	085-0930	015-0776	085-1626	019-0932	050-0436	--	--	033-0664	--	--	--
V2K₁₂₅₀	085-0930	015-0776	085-1626	--	050-0436	--	--	033-0664	--	--	--
V2K₁₄₀₀	085-0930	015-0776	085-1626	--	--	--	--	--	--	--	--
V2N₁₁₁₀	085-0930	015-0776	085-1626	--	--	--	083-2372	--	019-1227	--	--
V2N₁₂₅₀	085-0930	015-0776	--	--	--	--	--	085-0599	--	--	--
V1N₁₄₀₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
V1N₁₂₅₀-5C	079-1910	015-0776	--	--	--	--	--	--	--	--	--
V1N₁₂₅₀-10C	085-0930	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
V2N₁₂₅₀-5C	085-0930	015-0776	--	--	--	--	--	085-0599	--	--	--
V2N₁₂₅₀-10C	079-1910	015-0776	--	--	--	--	--	--	--	041-1486	003-0865

Tabla III. Fichas de difracción correspondientes a las fases cristalinas presentes en los vidrios α , β y λ

	Cuarzo	Hematite	Mullita
VIDRIO α	079-1910	085-0599	015-0776
VIDRIO β	--	--	--
VIDRIO λ	--	--	--

Tabla IV. Fichas de difracción correspondientes a las fases cristalinas presentes en los cementos alcalinos.

	Cuarzo	Illita	Moscovita deshidroxilada	Hematite	Mullita	Silicato potásico	Faujasita	Herschelita	Zeolita A	Hidroxisodalita	Zeolita Zh
WC₇₅₀-N8	087-2096	026-0911	046-0741	--			012-0228	--	--	--	
WC₁₂₅₀-N8	087-2096	--	--	--	084-1205	049-0654	--	--	--	--	
BC₇₅₀-N8	085-0930	026-0911	046-0741	033-0664			--	--	039-0222	--	
BC₁₂₅₀-N8	085-0930	--	--	085-0599	079-1458	--	012-0228	--	--	--	
RC₇₅₀-N8	046-1045	026-0911	046-0741	085-0599			012-0228		039-0222	041-0009	
RC₁₂₅₀-N8	046-1045	--	--	013-0534	079-1458	--	-	--	--	--	
KF₁₂₅₀-N8	079-1910	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
FA-N8	085-0796	--	--	085-0599	015-0776	--	--	019-1178	--	--	
M1-N8	085-0796	026-0911	046-0741	085-0599	015-0776	--	012-0228	019-1178	039-0222	--	
M2-N8	085-0796	026-0911	046-0741	085-0599	015-0776	--	012-0228	--	039-0222	--	
M3-N8	046-1045	026-0911	046-0741	085-0599	015-0776	--	012-0228	--	039-0222	--	
α – N8	079-1910	--	--	085-0599	015-0776	--	--	--	--	--	
β – N8	--	--	--	--	--	--	012-0228	--	--	--	
λ – N8	--	--	--	--	--	--	012-0228	019-1178	--	--	

(a): Residuo sólido resultante tras atacar i gramo de ceniza volante con una disolución de NaOH 8M durante 5 horas, agitación constante y a una temperatura de 80 ° C.